

2018

Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México

53°

**Congreso Mexicano de
Química**

37°

**Congreso Nacional de
Educación de Química**

2 al 5 de octubre

Coordinación General de Formación e
Innovación Educativa y la Unidad
Politécnica para el Desarrollo y la
Competitividad Empresarial del
Instituto Politécnico Nacional,
Ciudad de México.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Sociedad Química de México, A.C.
Ciudad de México
Publicación anual
www.sqm.org.mx
ISSN 2448-914X
Versión digital

EDITOR

Olivia Eugenia Sparza Guadarrama

COMITÉ EDITORIAL

María del Jesús Rosales Hoz
Ignacio González Martínez
Verónica García Montalvo
Alberto Rojas Hernández
Jorge G. Ibáñez Cornejo

ASISTENCIA EDITORIAL

Lizbeth Méndez Martínez
Congresos@sqm.org.mx

MAQUETACIÓN

Lizbeth Méndez Martínez
Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad
Química de México
Publicación anual.

COLECCIÓN MEMORIAS DE LOS CONGRESOS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, No. 1 es una publicación Anual, editada por la Sociedad Química de México, A.C., Barranca del Muerto 26, Col. Crédito del Constructor, Del. Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, Tel. (01-55) 5662 6837, <http://sqm.org.mx/>, congresos@sqm.org.mx. Editor Responsable Olivia Eugenia Sparza Guadarrama. Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2017-063013205000-203, ISSN 2448-914X, ambos otorgados por Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número SOCIEDAD QUÍMICA DE MEXICO, Lizbeth Méndez Martínez, Barranca del Muerto 26, Col. Crédito del Constructor, Del. Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, fecha de última modificación, 20 de noviembre 2018.

Editada y distribuida por:

[Sociedad Química de México, A.C.](http://www.sqm.org.mx)

Barranca del Muerto 26,
Col. Crédito Constructor,
Del. Benito Juárez, C.P. 03940,
Ciudad de México
Tel. +5255 56626837;
+5255 56626823
soquimex@sqm.org.mx
<http://www.sqm.org.mx>



A nuestros colegas, amigos e invitados:

Es para mí un honor presidir a la Sociedad Química de México en la realización de la quincuagésima tercera edición del Congreso Mexicano de Química y el trigésimo séptimo aniversario del Congreso Nacional de Educación Química.

Las celebraciones, además de recordarnos el paso del tiempo y los cambios sufridos por las personas y las organizaciones, nos permiten reunirnos, acercarnos, reencontrarnos con los amigos, profesores, estudiantes, con los cuales hemos coincidido en el tiempo y entonces las celebraciones se vuelven aún más significativas.

Nuestros congresos son sin duda importantes y significativas actividades del quehacer académico y de divulgación de la Sociedad Química de México. Durante todo el año se trabaja arduamente preparando tanto las actividades académicas como aquellas de extensión y divulgación. Los Congresos organizados por la SQM son hoy un referente importante del desarrollo de la ciencias químicas en el país; quiénes están haciendo investigación, en dónde están, con qué están trabajando.

Qué más podemos desear los miembros de la SQM que ser una plataforma de intercambio de saberes en la materia, de intereses, interrogantes y aventuras científicas; la oportunidad de estar presentes en el escenario de la Química en México.

Sintiendo pues este gusto por nuestros congresos, hoy tenemos para todos ustedes un programa de excelencia académica en el cual estarán participando destacados investigadores y profesores tanto nacionales como extranjeros.

Como presidente de la Sociedad Química de México, A.C. es un honor encabezar este esfuerzo conjunto y realizar a lado de todos Ustedes estas fechas memorables y significativas para la SQM.

En nombre de la SQM damos a todos una cordial bienvenida y deseamos que lo que en esta oportunidad se presenta en nuestros congresos, tenga un impacto positivo en cada uno de los participantes, enmarcado además por la tradición educativa como lo es el Instituto Politécnico Nacional.

Dr. María del Jesús Rosales Hoz.

Presidente de la Sociedad Química de México, A.C.

CONTENIDO

Comité Ejecutivo Nacional	6
Agradecimientos.....	6
Comité organizador	7-8
Programa general de actividades.....	9-16
Martes 2 de octubre	9
Miércoles 3 de octubre	10-11
Jueves 4 de octubre	12-14
Viernes 5 de octubre	15-16
Expoquímica.....	17-20
Instituciones patrocinadoras y colaboradoras.....	21
Plano de Actividades.....	22
Programa general de trabajos en modalidad Oral y Cartel	23
Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles Nivel Licenciatura.....	24
Conferencias Magistrales.....	25-29
“Nanoparticles, SERS and Theory” , <i>Prof. George C. Schatz, Northwestern University.</i>	25
“Exploring allergy with structural biochemistry: from plant allergens to antibodies”, <i>Dra. Adela Rodríguez, Instituto de Química, UNAM.</i>	26
“Mesoscale Architectures for Amphidynamic Crystals and Molecular Machines”, <i>Dr. Miguel Ángel García-Garibay, University of California, Los Ángeles.</i>	27
“Una nueva aproximación a la propuesta CTS para la enseñanza de la Química”, <i>Dra. Silvia Porro, Universidad Nacional de Quilmes (UNQ), Argentina.</i>	28
“Quantitative imaging of zinc ions reveals new roles of zinc in biology”, <i>Dra. Amy Palmer, University of Colorado Boulder.</i>	29
Premio Nacional de Química Andrés Manuel del Río, 2018.....	30-31
Área Académica, categoría Docencia. “Algunos malentendidos en la enseñanza de la química” <i>Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández, Facultad de Química, UNAM.</i>	30
Área Académica, categoría Investigación “Una Nueva Era de Transformación de sapogeninas esteroidales” <i>Dr. Jesús Sandoval Ramírez, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP.</i>	31

Premios a las Mejores Tesis de Licenciatura, Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas	32-34
"Rafael Illescas Frisbie", 2018.....	
Categoría Licenciatura "Síntesis diastereoselectiva directa de amidas glicídicas. Aplicación en la primera síntesis total y asignación de la configuración absoluta de la 3α,4α-epoxi-5β-pipermetistina, alcaloide extraído del piper methysticum", Q. Laura Yesenia Vázquez Amaya.	32
Categoría Maestría "Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua", M. en Q. Thania Alexandra Ferreira García.	33
Categoría Doctorado "Desarrollo de nuevos fotocatalizadores para la producción de combustibles renovables", Dra. Ali Margot Huerta Flores.	34
Simposios.....	35-36
Simposio 1 "Catálisis homogénea, heterogénea y nano con impacto sostenible"	37-39
<i>Coordina: Dra. Itzel Guerrero Ríos, Facultad de Química, UNAM.</i>	
Simposio 2 - Mesa de discusión "Mitos y realidades de la enseñanza de la Química en los sistemas de educación media superior"	39-41
<i>Coordina-Moderadora: Dra. Margarita Viniegra Ramírez, Departamento de Química, UAM-I.</i>	
Simposio 3 "Estudios químicos-biológicos dirigidos a blancos terapéuticos usando herramientas moleculares modernas.	41-42
<i>Coordina: Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN.</i>	
Simposio 4 "El cómputo de alto rendimiento en la química: tendencias y retos"	42-43
<i>Dr. Jorge Garza Olguín, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.</i>	
Simposio 5 "Química Ambiental"	43-44
<i>Coordina: Dra. Violeta Mugica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.</i>	
Simposio 6 "Máquinas y motores moleculares"	44-45
<i>Coordina: Dr. Jorge Tiburcio, CINVESTAV-CDMX.</i>	
Simposio 7 "Experiencias de Vinculación Universidad-Industria"	46-48
<i>Coordinan: Dr. Carlos Rius Alonso, Facultad de Química, UNAM y Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Facultad de Química, UNAM.</i>	
Cursos.....	49
Curso 1 "Estado actual y futuras tendencias en sistemas emulsionados"	50
<i>Imparten: Dr. David Quintanar Guerrero, FES-C, UNAM y Dr. Néstor Mendoza Muñoz, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima.</i>	
Curso 2 "Curso práctico de calorimetría por combustión"	51
<i>Imparte: I.Q. José Antonio Valencia Bravo, EQUIPAR, SA de CV.</i>	

Curso 3 “ Espectrometría de masas de alta resolución y exactitud de masas: Principios y Aplicaciones en Identificación de Estructuras Químicas ”	51-52
<i>Imparte: M. en C. Miguel Ángel Sánchez Aguilar, Gerente Técnico en Falcón División Analítica.</i>	
Curso 4 “ Estrategias Innovadoras para la práctica docente en Química ”	52-53
<i>Imparten: Dra. Claudia Erika Morales Hernández, y M. E. Guillermo Caballero Tinajero, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.</i>	
Curso 5 “ Grupos de estudio y análisis de lecciones. Nuevas tendencias en el papel del docente en la enseñanza de las ciencias y las matemáticas en la adopción de las metodologías AST-STEAM ”	53-54
<i>Imparten: M. en C. Rosa María Catalá Rodes, y Lic. Iñigo Prieto Beguiristáin, Colegio Madrid, A.C.</i>	
Curso 6 “ SciFinder-n: Acelera tu proceso de búsqueda de información científica con el nuevo producto de la familia SciFinder ”	54
<i>Imparte: Dr. Alfonso González Montiel, CAS - Una división de la ACS.</i>	
Talleres	55
Taller 1 “ La importancia de la Patente en la defensa y explotación de la investigación ”	
<i>Imparte: Q. Norma Sánchez Huerta, Panamericana de Patentes y Marcas.</i>	
Taller 2 “ Reactores de Síntesis. Uso académico e Industrial. Identificación con RAMAN ”	
<i>Imparten: Dr. Alexander Stadler, Anton Paar GmbH Austria y Q.F.B. Patricia Saavedra del Rayo, Anton Paar México S.A. de C.V.</i>	
Programa en extenso de trabajos estudiantiles en modalidad cartel	56-61
Programa en extenso de trabajos profesionales en modalidad cartel	62-70
Programa en extenso de trabajos profesionales en modalidad oral	71-77
Índice Onomástico	78-88
Trabajos profesionales y estudiantiles en extenso	91
Bioquímica (BIOQ)	91-104
Biotecnología (BTEC)	105-118
Catálisis (CATL)	119-142
Educación Química(EDUQ)	143-324
Electroquímica(ELEQ)	325-388
Fisicoquímica(FISQ)	239-415
Historia de la Química(HISQ)	
Química Ambiental(QAMB)	416-494
Química Analítica (QANA)	495-514
Química Bioinorgánica (QBIN)	515-523
Química de Alimentos(QALI)	524-548
Química de Coloides y Superficies(QCYS)	549-557
Química de Materiales(QMAT)	558-630
Química de Polímeros(QPOL)	631-659

Química de Productos Naturales(QPNT)	660-695
Química de Restauración y Arte(QRYA)	696-701
Química del Petróleo(QPET)	
Química Inorgánica(QINO)	702-733
Química Medicinal(QMED)	734-819
Química Metalúrgica(QMET)	820-829
Química Nuclear(QNUC)	830-837
Química Orgánica(QORG)	838-1001
Química Organometálica(QOME)	1002-1034
Química Supramolecular(QSML)	1035-1041
Química Sustentable / Verde(QSUS)	1042-1083
Química Teórica y Computacional(QTyC)	1084-1135

DESCUENTO

ESPIN SE VOLVIO LOCO

Descuento **-30%**
En la cuota de la membresía *

¡Renueva ahora! y se socio por los próximos 2 años y obtén muchos beneficios.
*Aplican restricciones.



www.sqm.org.mx

Logos: Facebook, WhatsApp, Twitter, YouTube, Instagram

ESPIN SE VOLVIO LOCO

\$500
En la cuota de la membresía*

Afiliate o renueva ahora tu membresía y obtén muchos beneficios.
*Únicamente a estudiantes de licenciatura.



www.sqm.org.mx

Logos: Facebook, WhatsApp, Twitter, YouTube, Instagram

COMITÉ EJECUTIVO NACIONAL

Dra. María de Jesús Rosales Hoz.
CINVESTAV
Presidente Nacional

Dr. Ignacio González Martínez.
UAM
Vice Presidente Nacional

Dra. Itzel Guerrero Ríos.
UNAM
Secretaria

Dra. Violeta Mugica Álvarez.
UAM
Pro Secretaria

M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.
UNAM
Tesorero

Dra. Itzia Irene Padilla Martínez.
UPIBI-IPN
Pro Tesorero

Dr. Alberto Vela Amieva.
CINVESTAV
Vocal Académico

Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez.
CIDETEQ
Vice Vocal Académico

Dr. Luis A. Ortiz Frade.
CIDETEQ
Vocal Académico

Dra. Edith Zárate Rodríguez.
Neolpharma
Vice Vocal Industrial

M. en C. Imelda Velázquez Montes.
UNAM
Vocal Industrial

M. en C. Georgina E. Espinosa Pérez.
UNAM
Vocal Industrial

AGRADECIMIENTOS

El Comité Organizador del 53° Congreso Mexicano de Química y el 37° Congreso Nacional de Educación Química expresa su agradecimiento a todos los participantes que en esta ocasión coinciden en la Coordinación General de Formación e Innovación Educativa (CG-FIE) y a Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial (UPDCE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN-Unidad Zacatenco), en la Ciudad de México.

La asistencia en estos congresos fue de 564 personas en las actividades académicas y cerca de 1350 niños y jóvenes en las actividades de divulgación, enmarcadas en el Festival de la Química. Esto significa cuatro días pleno de actividad académica contando con la participación de niños y jóvenes provenientes de diferentes puntos del estado y del país. Agradecemos a todos aquellos que enviaron sus investigaciones, les aseguramos un foro de calidad para su presentación. También a los que asisten, quienes sin duda encontrarán motivación para desarrollar su propio trabajo. A nuestros conferencistas plenarios por compartir con nosotros sus saberes; a los jóvenes voluntarios, por dedicar su tiempo y esfuerzo al buen desarrollo de las actividades. A todos aquellos que forman parte de un simposio y que aportan conocimientos de frontera sobre temas diversos, gracias por participar. De igual manera queremos a las instituciones nuestras instituciones por haberse sumado a la organización de los congresos de la SQM colaborando en el desarrollo del programa infantil y en nuestras actividades académicas. También a todos aquellos que participan en la Expoquímica, a nuestros patrocinadores, particularmente a CONACYT quien ha confiado en las actividades y resultados de nuestros Congresos. Una enorme agradecimiento a los más de 100 voluntarios que apoyaron en la logística del evento, estudiantes de licenciatura de las escuelas del IPN: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) y la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología y Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura (UPIBI), a los alumnos de la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco y de la Facultad de Química-UNAM.

Es una gran responsabilidad, agradecemos la confianza depositada en la Sociedad Química de México, para la organización de nuestros congresos. Refrendamos nuestro compromiso en la promoción y fortalecimiento de las ciencias químicas a nivel nacional con la visión última de promover el desarrollo de México y de sus profesionales. Impulsar la investigación, la innovación y el intercambio académicos además de la difusión y la divulgación de la química, son objetivos clave del quehacer cotidiano de nuestra querida organización. La Sociedad Química de México es hoy y como desde hace 62 años, casa de los químicos del país y organización hermana de otras, que a nivel mundial promueven el desarrollo de la ciencia en beneficio de todos.

Estamos abiertos a sus comentarios y sugerencias para seguir creciendo y los invitamos a las otras actividades que realizaremos a lo largo del año como las Jornadas Académicas y los Webinars.

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Mario J. Molina, Premio Nobel de Química
Presidente Honorario

Dra. María del Jesús Rosales Hoz, Cinvestav
Presidente Nacional

Dr. Ignacio González Martínez, UAM -I
*Presidente de los Congresos 53° Mexicano de
Química y 37° Nacional de Educación Química
Presidente Nacional Electo*

Dr. Carlos A. Rius Alonso, UNAM
Presidente Sección Valle de México, SQM

Comité Científico Evaluador de trabajos del 53° Congreso Mexicano de Química y Comité Científico del 37° Congreso Nacional de Educación Química

Dr. Adrián Sosa Domínguez, UAQ
Dr. Agustín Gómez Álvarez, UNISON
Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM
Dr. Alejandro Dorazco, UNAM-CCIQS
Dr. Alejandro Islas Jácome, UAM
Dr. Alejandro Pisanty Baruch, UNAM
Dr. Alfonso S. Lira Rocha, UNAM
Dr. Alfredo Rosas Sánchez, Riken
Dr. Angel Ramon Hernandez Martinez, CFATA
Dr. Antonio Valiente Barderas, UNAM
Dr. Armando Domínguez Ortiz, UAM
Dr. Carlos Alberto Méndez-Cuesta, UAM
Dr. Carlos Ernesto Lobato García, UJAT
Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña, UNAM
Dr. Carlos Rius Alonso, UNAM
Dr. César Ozuna López, UGto
Dr. Daniel Glossman-Mitnik, CIMAV
Dr. David Miguel Aparicio Solano, BUAP
Dr. David Morales Morales, UNAM
Dr. Diego Hernández, UNISON
Dr. Domingo Madrigal, ITT
Dr. Eduardo Morales Sánchez, IPN
Dr. Elihú Bautista Redonda, IPICYT
Dr. Emanuel Hernández Núñez, Cinvestav
Dr. Fernando Ortega Jiménez, UNAM
Dr. Fernando Rodríguez, UAM
Dr. Fernando Sartillo Piscil, BUAP

Dr. Fidel Pérez Moreno, UAEH
Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez, UNAM
Dr. Francisco Javier Zuno Cruz, UAEH
Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo, UNAM
Dr. Gerardo González García, UGto
Dr. Guillermo Juárez López, UTM
Dr. Héctor Eduardo Martínez Flores, UMSNH
Dr. Ignacio González Martínez, UAM
Dr. Iván Córdova Guerrero, UABC
Dr. Jesús Armando Luján Montelongo, Cinvestav
Dr. Jorge Del Real Olvera, CIATEJ
Dr. Jorge Ibáñez Cornejo, IBERO
Dr. José Alfonso Arroyo Reyna, UAM
Dr. José Antonio Rodríguez Ávila, UAEH
Dr. José De Jesús Cázares Marinero, Polioles Sa De Cv
Dr. José Eduardo Báez García, UGto
Dr. José Guillermo Penieres Carrillo, UNAM
Dr. José Luis Córdova-Frunz, UAM
Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla, UGto
Dr. Juan Carlos García Ramos, UNAM
Dr. Juan Hernández Ávila, UAEH
Dr. Julián Cruz Borbolla, UAEH
Dr. Julio César Cortés Morales, Nutek
Dr. Luis Fernando Roa De La Fuente, UJAT
Dr. Luis Gerardo Zepeda Vallejo, IPN
Dr. Manasés González Cortázar, IMSS
Dr. Marcelo Videa Vargas, ITESM
Dr. Martín Reyes Pérez, UAEH
Dr. Miguel Ángel Rea, UAQ
Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez, Cinvestac
Dr. Noé Zúñiga-Villarreal, UNAM
Dr. Omar Solorza Feria, Cinvestav
Dr. Ottmar Raúl Reyes López, IPN
Dr. Robin Sagar, UAM
Dr. Rodolfo Álvarez Manzo, La Salle
Dr. Rodolfo Gómez Balderas, UNAM
Dr. Rubén Trinidad Sánchez Obregón, UNAM
Dr. Víctor Emmanuel Álvarez Montaño, UNISON
Dr. Yamir Bandala Solano, ITESM
Dra. Agueda Elena Cenicerros Gómez, UNAM
Dra. Aidé Sáenz Galindo, UAdeC
Dra. Alicia Negrón-Mendoza, UNAM
Dra. Anna Kozina, UNAM
Dra. Ave María Coterro Villegas, UAEMor
Dra. Berenice Noriega Luna, UGto
Dra. Claudia Erika Morales Hernández, UGto

Dra. Consuelo Letechipía De León, UAZ
Dra. Denisse Atenea De Loera Carrera, UASLP
Dra. Edelmira Fernández Ramírez, TESSFP
Dra. Elizabeth Pabón Gelves, UNC
Dra. Esther Agacino Valdés, UNAM
Dra. Eugenia Josefina Aldaco Pérez, CIDETEQ
Dra. Fabiola Eloísa Jiménez Montejó, IPN
Dra. Gema Luz Andraca Ayala, UNAM
Dra. Gloria Sánchez, UAEH
Dra. Inés Fuentes Noriega, UNAM
Dra. Irma Idalia Rangel Salas, UdG
Dra. Isaura Félix Serrano, CIQA
Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus, Cinvestav
Dra. Karen Giselle Chávez Villarreal, Lab-Corne
Dra. Karina Martínez Mayorga, UNAM
Dra. Lisset Herrera Isidró, IPN
Dra. Ma. De Los Ángeles Ramírez Cisneros, UAEMor
Dra. Marcela Gaytán Martínez, UAQ
Dra. María Alicia Hernández Campos, UNAM
Dra. María Luisa Lozano Camargo, TESOEM
Dra. María Teresa Ramírez Silva, UAM
Dra. Martha Elena Ávila Cossío, ITT
Dra. Martha Menes Arzate, UNAM
Dra. Marvel Del Carmen Valencia Gutiérrez, UACAM
Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega, UGto
Dra. Rosa Luisa Santillán, Cinvestav
Dra. Rossy Fera Reyes, UGto
Dra. Sandra Guzmán Aguirre, UNAM
Dra. Sandy María Pacheco Ortín, UNAM
Dra. Susana Rojas Lima, UAEH
Dra. Violeta Mugica Alvares, UAM
Dra. Yliana López Castro, UMSNH
Ing. Ramiro Eugenio Domínguez Danache, UNAM
Lic. Rosa Martha Ramírez Fernández Del Castillo, INAH
M. en C. Blas Flores Pérez, UNAM
M. en C. Georgina Espinosa Pérez, UNAM
M. en C. Hermilo B. Goñi Cedeño, UAM
M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, UNAM
M. en C. María del Socorro Alpízar Ramos, UNAM
M. en C. Mario Alfredo García Carrillo, UNAM

Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles

M. en C. Natalia E. de la Torre Aceves, FQ – UNAM.
Presidente Honorario
M. en C. Olivia Soria Arteché, UAM-Xoc.
Presidente del Concurso

Comité Organizador Local

Dr. Mario Alberto Rodríguez Casas, Director del IPN.
Dr. Juan Silvestre Aranda Barradas, Secretario de Investigación y Posgrado-IPN.
Dr. Hugo Necochea Mondragón, Coordinador de Operación y Redes de Investigación y Posgrado
Lic. Javier Díaz Leal, Analista de Red-IPN.
Dra. Itzia Irene Padilla Martínez, UPIBI-IPN.
Dra. Irma Patricia Flores Allier, ESQIE-IPN.
Dra. Rosa de Gpe. González Huerta, ESQIE-IPN.

Comité Festival de Química

Lic. Lizbeth Méndez Martínez.
M. en C. Fiorella Olivera Venturo.
Lic. Alejandro Nava Sierra.

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO

M. en C. Olivia Sparza Guadarrama, SQM.
Mauricio Vargas Hernández, SQM.
Comité de Finanzas y Logística

Mauricio Vargas Hernández, SQM.
Exposición Química de Equipo y Libros

MVZ. Adriana Vázquez Aguirre, SQM.
Lic. Lizbeth Méndez Martínez, SQM.
Planeación y Desarrollo de congresos

Lic. Estefanie Luz Ramírez Cruz.
Acervo histórico y Premios Nacionales

Lic. Lizbeth Méndez Martínez, SQM.
Lic. Alejandro Nava Sierra, SQM.
Comunicación y Difusión

Toda la información obtenida será protegida bajo nuestra declaración de confidencialidad y protección de datos privados, consulte en nuestra página el aviso de privacidad.

Las ideas y opiniones escritas contenidas en esta publicación son total responsabilidad de los autores, por lo que la Sociedad Química de México, A.C. no es responsable ni de las investigaciones ni de los resultados de estas, contenidas.

El contenido total de este documento considerando textos, logotipos, fotografías, imágenes, nombres y resultados, están sujetos a derechos de propiedad por las leyes de Derechos de Autor y de terceros titulares de los mismos que han autorizado debidamente su inclusión.

La publicación son total responsabilidad de los autores, por lo que la Sociedad Química de México, A.C. no es responsable ni de las investigaciones ni de los resultados de estas contenidas.

PROGRAMA GENERAL DE ACTIVIDADES

Martes 2 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
08:00-20:00	Montaje Expoquímica.	Vestíbulo y Raúl Anguiano
10:00-15:00 16:00-18:00	Montaje Festival de Química y TPM.	Explanada principal
11:30-15:00	Registro	Vestíbulo
13:30-18:30	Curso 1 “Estado actual y futuras tendencias en sistemas emulsionados” Dr. David Quintanar Guerrero, Facultad de Estudios Superiores-Cuautitlán, UNAM. Dr. Néstor Mendoza Muñoz, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima.	101
13:30-18:30	Curso 2 “Curso práctico de calorimetría por combustión” I.Q. José Antonio Valencia Bravo, EQUIPAR, S.A de C.V.	102
13:30-18:30	Curso 3 “Espectrometría de masas de alta resolución y exactitud de masas: Principios y Aplicaciones en Identificación de Estructuras Químicas” M. en C. Miguel Ángel Sánchez Aguilar, Gerente Técnico en Falcón División Analítica.	103
13:30-18:30	Curso 4 “Estrategias Innovadoras para la práctica docente en Química” Dra. Claudia Erika Morales Hernández, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato. M. E. Guillermo Caballero Tinajero, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.	104
13:30-18:30	Curso 5 “Grupos de estudio y análisis de lecciones. Nuevas tendencias en el papel del docente en la enseñanza de las ciencias y las matemáticas en la adopción de las metodologías AST-STEAM” M. en C. Rosa María Catalá Rodes, Colegio Madrid, A.C. Lic. Iñigo Prieto Beguiristáin, Colegio Madrid, A.C.	203
13:30-18:30	Curso 6 “SciFinder-n: Acelera tu proceso de búsqueda de información científica con el nuevo producto de la familia SciFinder” Dr. Alfonso González Montiel, CAS - Una división de la ACS.	204

Miércoles 3 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
7:20-14:00 16:00-18:00	Registro	Vestíbulo CGFIE
8:00-9:00	Inauguración	Auditorio principal de la UPDCE
9:00-10:00	Plenaria Inaugural “Nanoparticles, SERS and Theory” Prof. George C. Schatz, Northwestern University.	Auditorio principal de la UPDCE
10:00-10:15	Inauguración Expoquímica M. en C. Georgina E. Espinosa Pérez, Vocal Industrial del Comité Ejecutivo Nacional- SQM. Dra. Edith Zárate Rodríguez, Vice Vocal Industrial del Comité Ejecutivo Nacional- SQM. M. en C. Imelda Velázquez Montes, Vocal Industrial del Comité Ejecutivo Nacional- SQM.	Vestíbulo CGFIE
10:00-11:00	Coffee Break	Corredor Anguiano
10:00-17:00	Festival de Química y Exhibición TPM	Explanada Principal
10:30-12:30	Concurso Nacional de Carteles Estudiantiles Bioquímica (BIOQ), Biotecnología (BTEC), Catálisis (CATL), Educación Química (EDUQ), Electroquímica (ELEQ), Fisicoquímica (FISQ), Química Ambiental (QAMB), Química Analítica (QANA), Química de Alimentos (QALI), Química de Coloides y Superficies (QCYS), Química de Materiales (QMAT), Química de Polímeros (QPOL), Química de Productos Naturales (QPNT), Química de Restauración y Arte (QRYA), Química Inorgánica (QINO), Química Medicinal (QMED), Química Orgánica (QORG), Química Organometálica (QOME), Química Sustentable / Verde (QSUS), Química Teórica y Computacional (QTYC).	Explanada
12:30-14:30	Sesiones Orales (6) 1. Educación Química (EDUQ) 2. Química Teórica y Computacional (QTYC) 3. Química Nuclear (QNUC) y Química de Polímeros (QPOL) 4. Química Medicinal (QMED), Bioquímica (BIOQ) y Biotecnología (BTEC) 5. Química Orgánica (QORG) 6. Catálisis (CATL) y Fisicoquímica (FISQ)	101 102 103 104 202 203
14:30-15:30	Comida	
15:30-16:00	Conferencia Premio Nacional de Química “Andrés Manuel del Río”, 2018, área Académica, categoría Docencia, “Algunos malentendidos en la enseñanza de la química” Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández, Facultad de Química, UNAM.	Auditorio principal de la UPDCE

Miércoles 3 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
16:00-18:30	Taller 1 “La importancia de la Patente en la defensa y explotación de la investigación” Q. Norma Sánchez Huerta, Panamericana de Patentes y Marcas.	101
16:00-18:30	Simposio 1 “Catálisis homogénea, heterogénea y nano con impacto sostenible” Coordinadora: Dra. Itzel Guerrero Ríos, Facultad de Química, UNAM. Conferencias: “Relación estructura-actividad en catalizadores para hidrodesulfuración profunda de diesel” , Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Facultad de Química, Depto. Ing. Química, UNAM. “Diseño de ligandos privilegiados basados en esqueletos donadores” , Dr. José Guadalupe López Cortés, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM. “Nano catálisis y el “Polvo mágico” , Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Instituto de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM. “Nanomateriales para captura y transformación de CO₂” , Dra. Itzel Guerrero Ríos, Laboratorio de Catálisis, Materiales Avanzados y Nanotecnología, Depto. Q. Inorgánica, Facultad de Química, UNAM.	104
16:00-19:30	Simposio 2 - Mesa de discusión “Mitos y realidades de la enseñanza de la Química en los sistemas de educación media superior” , Coordinadora-Moderadora: Dra. Margarita Viniegra Ramírez, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Conferencias: “¿Para qué enseñamos química?” , Q.F.B. María Guadalupe Luna Sandoval, Colegio de Bachilleres plantel 8 Cuajimalpa. “Enseñanza contextualizada una alternativa para promover la cultura científica” Dr. Jorge Meinguer Ledesma, ENCCH plantel sur, UNAM. “Ejes problemáticos y transversales en el entorno de la enseñanza de la Química en la ENP, UNAM” , M. en C. Maribel Espinosa Hernández, Escuela Nacional Preparatoria plantel 2 “Erasmus Castellanos Quinto”, UNAM. “El aprendizaje de la química cuestión de mezclas o concentraciones” , M. en C. Víctor Manuel Feregrino Hernández, ESQIE-IPN. “Ventajas y desventajas del Modelo Educativo del Instituto de Educación Media Superior (IEMS)” , M en C. Francisco Enrico Fenoglio Limón, Instituto de Educación Media Superior del Distrito Federal (IEMS), plantel Iztapalapa. “Evaluación del aprendizaje en ciencias: una propuesta para medir niveles de desempeño estudiantil congruente con los metodologías innovadoras de enseñanza” M. en C. Rosa María Catalá Rodas, directora del Colegio Madrid, A.C.	Auditorio principal de la UPDCE
19:45	Cierre	

Jueves 4 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
7:20-13:30 15:00-18:00	Registro	Vestíbulo CGFIE
08:00-8:30	Conferencia Premio a las Mejores Tesis “Rafael Illescas Frisbie”, 2018, categoría Licenciatura. <i>Q. Laura Yesenia Vázquez Amaya</i> , Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.	Auditorio principal de la UPDCE
8:30-9:00	Conferencia Premio Nacional de Química “Andrés Manuel del Río”, 2018, área Académica, categoría Investigación. “Una Nueva Era de Transformación de sapogeninas esteroideas” Dr. Jesús Sandoval Ramírez, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.	Auditorio principal de la UPDCE
9:00-10:00	Conferencia Plenaria 2 “Exploring allergy with structural biochemistry: from plant allergens to antibodies” Dra. Adela Rodríguez, Instituto de Química, UNAM.	Auditorio principal de la UPDCE
10:00-11:00	Coffee Break	Corredor Anguiano
10:00-12:00	Carteles Profesionales Bioquímica (BIOQ), Educación Química (EDUQ), Historia de la Química (HISQ), Química Ambiental (QAMB), Química Bioinorgánica (QBIN), Química Inorgánica (QINO), Química Medicinal (QMED), Química Supramolecular (QSML), Química Analítica (QANA), Química Sustentable / Verde (QSUS), Química de Alimentos (QALI).	Explanada
10:00:00-17:00	Festival de Química	Explanada Principal
12:00-14:00	Sesiones orales (6) 7. Electroquímica (ELEQ) 8. Química Organometálica (QOME), Química Bioinorgánica (QBIN) 9. Educación Química (EDUQ) 10. Química Orgánica (QORG) 11. Química Sustentable / Verde (QSUS), Química Ambiental (QAMB), Química de Productos Naturales (QPNT) 12. Química de Materiales (QMAT)	101 102 103 104 202 203
14:00-15:00	Comida	
15:00-15:30	Conferencia Premio a las Mejores Tesis “Rafael Illescas Frisbie”, 2018, categoría Maestría. <i>M. en Q. Thania Alexandra Ferreira García</i> , Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.	Auditorio principal de la UPDCE

Jueves 4 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
15:30-16:30	Conferencia Plenaria 3 “Mesoscale Architectures for Amphidynamic Crystals and Molecular Machines” Dr. Miguel Ángel García-Garibay, University of California.	Auditorio principal de la UPDCE
16:30-19:00	Simposio 3 “Estudios químicos-biológicos dirigidos a blancos terapéuticos usando herramientas moleculares modernas” , Coordinador: Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN. Conferencias: “Un enfoque de oxidación-reducción como una nueva ruta en el tratamiento del cáncer” , Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN. “Análisis de la actividad antiprotozoaria de nuevos derivados de ésteres de 1,4-di-N-óxido de quinoxalina” , Dr. Gildardo Rivera Sánchez, Centro de Biotecnología Genómica, IPN. “Aproximaciones racionales utilizando herramientas <i>in silico</i> para el desarrollo de nuevos compuestos anticancerígenos” , Dr. José Correa Basurto, Laboratorio de Modelado Molecular y Diseño de Fármacos, IPN. “Derivados de dioxo/isoindolinas como nuevos fármacos para enfermedades neurodegenerativas: enfermedad de Parkinson y Alzheimer” , Dr. Erik Andrade Jorge, Laboratorio N°7, de la Unidad de Investigación de Biomedicina (UBIMED), FES-Iztacala, UNAM.	Auditorio principal de la UPDCE
16:30-19:00	Simposio 4 “El cómputo de alto rendimiento en la química: tendencias y retos” , Coordinador: Dr. Jorge Garza Olguín, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Conferencias: “Producción y análisis de bases de datos para ciencias químicas y de materiales” Dr. Álvaro Vázquez Mayagoitia, Argonne Leadership Computing Facility, Argonne National Laboratory. “El laboratorio nacional de cómputo de alto desempeño y su uso para atacar problemas relacionados con la química” , Dr. Joel Ireta Moreno, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. “Aplicaciones de Big Data en áreas científicas usando tecnologías modernas de Supercómputo” , M. en C. José María Zamora Fuentes, Lufac Computación S.A. de C.V. “Los GPUs en el cómputo de alto rendimiento dentro de la química” , Dr. Jorge Garza Olguín, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.	Sala Circular

Jueves 4 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
16:30-19:00	<p>Simposio 5 “Química Ambiental” Coordinadora: Dra. Violeta Mugica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.</p> <p>Conferencias: “Metales en la tropósfera, concentraciones, origen y riesgo”, Dra. Violeta Mugica Álvarez, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. “Determinación de contaminantes emergentes en agua”, Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, Facultad de Química, UNAM. “Proceso químico de restauración de un suelo contaminado con metales pesados disueltos en ácido”, Dra. Mabel Vaca Mier, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. “Tecnología de Membranas para el control de la contaminación de agua”, Dr. Miguel Torres Rodríguez, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.</p>	104
16:30-19:00	<p>Taller 2 “Reactores de Síntesis. Uso académico e industrial. Identificación con RAMAN” Dr. Alexander Stadler, Anton Paar GmbH Austria. Q.F.B. Patricia Saavedra del Rayo, Anton Paar México S.A. de C.V.</p>	101
19:00-19:45	Informe de actividades del Comité Ejecutivo Nacional de la SQM.	Auditorio principal de la UPDCE

Sociedad Química de México, A.C.
 “La Química nos une”

ACS
 Chemistry for Life®
 The American Chemical Society

SQM
 SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.
 “La química nos une”

IPN

Invitan al

Fe Hierro, S Azufre, Ti Titanio, V Vanadio, Al Aluminio

de Química Ca Calcio

3 y 4 de octubre

Dirigido a estudiantes, profesores y todo público interesado en la Ciencia

Actividad sin costo, Cupo limitado

Registro previo en congresos@sqm.org.mx o al 5662 - 6823

Lugar: Coordinación General de Formación e Innovación Educativa (CGFIE) y la Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial (UPDCE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN-Unidad Zacatenco), Ciudad de México.

www.sqm.org.mx

Viernes 5 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
7:20-13:00 14:30-18:00	Registro	Vestíbulo CGFIE
08:00-8:30	Conferencia Premio a las Mejores Tesis "Rafael Illescas Frisbie", 2018, categoría Doctorado. Dra. Ali Margot Huerta Flores, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.	Auditorio principal de la UPDCE
8:30-9:30	Conferencia Plenaria 4 “Una nueva aproximación a la propuesta CTS para la enseñanza de la Química” Dra. Silvia Porro, Universidad Nacional de Quilmes, Argentina.	Auditorio principal de la UPDCE
9:30-10:30	Coffee Break	Corredor Anguiano
9:30-11:30	Carteles Profesionales Química de Productos Naturales (QPNT), Catálisis (CATL), Electroquímica (ELEQ), Físicoquímica (FISQ), Química Orgánica (QORG), Química de Coloides y Superficies (QCYS), Química de Materiales (QMAT), Química de Polímeros (QPOL), Química de Restauración y Arte (QRYA), Química Metalúrgica (QMET), Química Nuclear (QNUC), Química Organometálica (QOME), Química Teórica y Computacional (QTYC).	Explanada
11:30-13:30	Sesiones orales (5) 13. Educación Química (EDUQ) 14. Química Inorgánica (QINO) y Química Metalúrgica (QMET) 15. Educación Química (EDUQ) 16. Química Orgánica (QORG) y Química de Alimentos (QALI) 17. Química Ambiental (QAMB)	
13:30-14:30	Comida	
14:30-17:00	Simposio 6 “Máquinas y motores moleculares” Coordinador: Dr. Jorge Tiburcio, Cinvestav-CDMX. Conferencias: “Engineering with biomolecular motors and enzyme cascades” Dr. Henry Hess, Columbia University. “Estudios de fluorescencia, dinámica rotacional y propiedades responsivas de rotors moleculares” Dr. Braulio Víctor Rodríguez-Molina, Instituto de Química, UNAM. “Análisis estructural de la turbina que produce energía y de un motor que la consume” Dr. Edgar Morales-Ríos, Investigador 2C, Cinvestav-CDMX. “Moléculas que funcionan como motores lineales artificiales” Dr. Jorge Tiburcio, Cinvestav-CDMX.	Auditorio principal de la UPDCE

Viernes 5 de octubre		
Horario	Actividad	Salón
14:30-17:00	<p>Simposio 7 “Experiencias de Vinculación Universidad-Industria” Coordinadores: Dr. Carlos Rius Alonso, y Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Facultad de Química, UNAM.</p> <p>Conferencias: “Experiencias de Vinculación Universidad-Industria. Caso Cinvestav” M. en C. Luis Antonio Carreño Sánchez, Subdirector de Vinculación Tecnológica, Cinvestav.</p> <p>“El puente faltante entre la academia y la industria mexicanas” Dr. Fernando Cortés Guzmán, Instituto de Química, UNAM.</p> <p>“Experiencia de Vinculación Universidad Industria” Dr. José Manuel Francisco Lara Ochoa, Instituto de Química, UNAM.</p> <p>“Retos de la vinculación en la Facultad de Ingeniería, UNAM” M. en I. Gerardo Ruiz Solorio, Coordinador de Vinculación Productiva y Social, Facultad de Ingeniería, UNAM.</p>	Sala Circular
17:00-18:00	<p>Conferencia Plenaria de Clausura “Quantitative imaging of zinc ions reveals new roles of zinc in biology” Dra. Amy Palmer, University of Colorado Boulder.</p>	Auditorio principal de la UPDCE
18:00-18:45	<p>Entrega de premios CNCE. Numeralia. Clausura.</p>	Auditorio principal de la UPDCE
19:00	Cierre	Auditorio principal de la UPDCE

QUÍMICA
 SIN FRONTERAS

1ª JORNADA
 ACADÉMICA EN
 EDUCACIÓN

2018

30 de noviembre
Auditorio Francisco Javier Mina,
UAM, Xochimilco

Entrada libre,
 require registro previo
www.sqm.org.mx

EXPOQUÍMICA, 2018

Entrada libre

Visita a nuestros expositores del 3 al 5 de octubre de 2018 en la sede del 53° Congreso Mexicano de Química y el 37° Congreso Nacional de Educación Química: Coordinación General de Formación e Innovación Educativa (CGFIE) y la Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competencia Empresarial (UPDCE) del Instituto Politécnico Nacional.



Stand 1

Ingeniería de Servicio en Instrumentación Analítica, S. A. de C.V. Es una compañía fundada desde 1993 y está dedicada a la venta y servicio de equipos de laboratorio. Así como la venta de consumibles y refacciones para los mismos. A continuación, encontrará la lista de las marcas que representamos y distribuimos. IKA, Thermconcept, Julabo, Memmert, Bandelin, Omnilab, Ortoalresa, Labwit Scientific, Fritsch, Cruma, Astell, Asahi Glass-plant, Amar Equipments, BEL Engineering.

www.isialab.com.mx



Stand 2

MAINEQ DE MÉXICO es una empresa dedicada al suministro de equipos e insumos, para hospitales y laboratorios clínicos. Representamos marcas de prestigio nacional e internacional. Ofrecemos demostraciones en su laboratorio de los microscopios labomed para campo claro, campos oscuros, fluorescencia y video documentación.



Stand 3

Anton Paar desarrolla, fabrica y distribuye instrumentos de precisión para laboratorio y sistemas de medición para proceso, utilizados en investigación, desarrollo y control de calidad. Es el líder a nivel mundial en medición de densidad, concentración y CO₂, así como en el campo de reometría.

www.anton-paar.com/mx-es/



Stand 5

Es una institución animada por el Instituto de los Hermanos de las Escuelas Cristianas, organización religiosa laical con 350 años de historia, fiel al espíritu y carisma de San Juan Bautista de La Salle, presente en 80 países con 76 Universidades y Centros de Negocios y más de mil centros educativos de preescolar a posgrado, atendiendo a una población de un millón de alumnos con más de 75 mil docentes.

<http://cienciasquimicas.lasalle.mx/>



Stand 7

A través de sus 40 años, Lab Brands ha afianzado su posición como uno de los distribuidores de equipo y suministros para laboratorio más importantes en América Latina. ¡Iniciamos ahora nuestra expansión regional abriendo oficinas en México! ¡Conozca nuestras marcas y conviértase en uno de nuestros distribuidores! www.labbrands.mx



Stand 8

Es una compañía 100% mexicana formada por personal con más de 20 años de experiencia y dedicados a transferir tecnología mediante productos y procesos innovadores. Nuestro fin es apoyar a las instituciones de educación científica y tecnológica a elevar el perfil de sus egresados, y en consecuencia, su competitividad.

<http://www.skilltech.mx/>



Stand 9

Es líder a nivel mundial en ciencias de la vida, diagnóstico y mercados aplicados en química. Agilent proporciona a clientes de más de 100 países instrumentos, software, servicios y consumibles para todo el flujo de trabajo del laboratorio. Fabrica y comercializa instrumentación analítica en cromatografía y espectroscopía: LC, LC/MS, GC, GC/MS, ICP-MS, ICP-OES, AA, FTIR, MP-AES, UV-Vis, Disolución, Sample Prep. y Consumibles.

www.agilent.com

CORNING **Stand 10**

Desde 1915 presentamos el vidrio PYREX®, Corning ha sido el proveedor de confianza de los negocios dedicados al descubrimiento de fármacos. Nuestros aparatos de laboratorio posibilitan la producción y distribución anticipada de medicamentos que cambian el mundo, como la penicilina y la vacuna contra la poliomielitis.
www.corning.com/lifesciences



EL CRISOL **Stand 11**

Empresa especializada en la comercialización de equipos para laboratorio, contando con su matriz en Ciudad de México y sucursales en Puebla, Querétaro, San Luis Potosí, Monterrey, Torreón, Chihuahua. En EL CRISOL S.A. de C.V. contamos con más de 56 años de experiencia distribuyendo equipos de laboratorio a la industria en general, la comunidad científica, docencia e investigación y del sector salud. www.elcrisol.com.mx



Stand 12

Ofrecer la solución para cualquier problema analítico: Venta de DSC, TGA, DMA, STA, GC GC-MS, HPLC, HPLC-MS, UV/Vis, FT-IR, AA, ICP, IPC-MS, FL, CHONS, RAMAN, LECTORES DE PLACAS; instrumentación analítica, accesorios especiales, partes de repuesto y consumibles; contratos de mantenimiento: preventivo, extensión de garantía y cobertura total; cursos de capacitación básica y avanzada; validación de métodos analíticos. www.perkinelmer.com



Stand 13

Es una empresa 100% mexicana. Líderes en la venta, servicio y capacitación de instrumentos, equipos científicos y analíticos. Cuenta con el respaldo y credibilidad de grandes empresas a nivel internacional, ya que somos distribuidores autorizados Thermo Scientific, CEM y PSA. Somos la confianza y la vanguardia que se necesita para el cumplimiento de las más altas exigencias en cuanto a normas locales e internacionales, como USP, ASTM, AOAC, EPA y NOM.
www.falcon.mx



Stand 14

Empresa mexicana enfocada a proporcionar soluciones integrales en las áreas analíticas y laboratorio general de la industria mexicana, educación y gobierno. Ofreciendo servicios, comercializando y distribuyendo mobiliario, instrumentos, equipos, consumibles y refacciones de alta calidad.

<http://sbaimex.com/>



Stand 15

IS ANALITICA, tu socio en tecnología y servicio, es el principal distribuidor en México, de la marca SHIMADZU, para el análisis de control de calidad para las siguientes industrias: farmacéutica, química, alimentos y bebidas, petroquímica, universidades e investigación, ambiental, forense, etcétera. Desde nuestra creación en 2010, hemos trabajado para brindar gran calidad e integridad en nuestro servicio, nos dedicamos a comercializar equipos analíticos de alta tecnología. www.is-analitica.com



Stand 16

Empresa dedicada al apoyo de su laboratorio con equipo, material, reactivos solventes, consumibles, muebles para laboratorio, equipo y accesorios de cómputo, equipo de protección personal, equipos e instrumentación para análisis químicos y servicios de investigación y desarrollo de ciencias físicas, de la vida e ingeniería, así como capacitación en el área de Espectroscopía, Cromatografía/PERKIN ELMER, Análisis de Hidrocarburos/XOS/ERALYTICS y otros.
www.prelabmex.com.mx



Stand 17

En CAS organizamos, analizamos y compartimos la base de información química más grande del mundo. Nuestras diversas plataformas, como SciFinder-n, están diseñadas para que el usuario acceda a información relevante de forma rápida y precisa. Llevamos más de un siglo contribuyendo a los grandes avances científicos, y acelerando la innovación farmacéutica y biotecnológica para transformar los desafíos de hoy en las oportunidades estratégicas de mañana. www.cas.org/contact/hispanoamerica



Stand 20 - 21

Somos una empresa joven 100% mexicana con 20 años en el mercado. Iniciamos como una alternativa en las necesidades de los laboratorios. En la actualidad sentimos un gran orgullo de habernos convertido en una SOLUCIÓN al alcance de los laboratorios, debido a la situación económica que atraviesa nuestro país.

www.reactivosmeyer.com.mx/

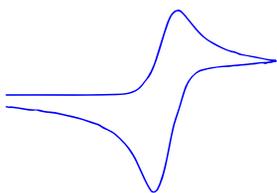


Stand 18

ACS Publications, distribuye productos y servicios de información de la más alta calidad desde hace más de 140 años.

Nuestras publicaciones en el área de la química, ingeniería, tecnología y salud, representadas con nuestras revistas, libros y portales digitales, difunden gran parte de las investigaciones más leídas y citadas por la comunidad científica mundial. Nuestro compromiso por brindar información actualizada y de confianza es impulsado por el deseo de contribuir al conocimiento necesario para la mejora del mundo que nos rodea y de su gente.

www.acs.org



S A I D E Stand 19

Nuestra empresa representa a la compañía Bio-Logic, dedicada al desarrollo de instrumentación electroquímica para estudios de corrosión, celdas de combustible, celdas fotovoltaicas y nanotubos y polímeros; así mismo, a la compañía PINE, que también se dedica al desarrollo de equipo para electroquímica en el área de cinética con discos electrodos rotatorios y; por último, a la compañía CAEN que maneja instrumentación nuclear.

www.saidesa.com



Stand 22

Aureus Soluciones S.A. de C.V. es una empresa mexicana con más de 20 años de experiencia en la venta de instrumentación analítica. Somos especialistas en sistemas de resonancia magnética nuclear, reactores de flujo continuo y batch para síntesis química a nivel desarrollo y producción, sistemas de microfluídica, y extracción de orgánicos en plantas a base de CO₂ en condiciones no supercríticas. Algunos de nuestros usuarios son UNAM, Cinvestav México, Cideteq, Universidad Veracruzana, Universidad Iberoamericana, UAEM, UAEMex, IPN, Universidad de Guadalajara.

<http://aureusmexico.com/>



Stand 23

BIOMEDICA-LAB se posiciona como una excelente opción, que oferta de manera integral, equipo y servicios de ingeniería especializada para instalación, implementación y mantenimiento de estos equipos en apoyo a la industria educativa, farmacéutica, clínica, hospitalaria y de investigación en general. También nuestros servicios se extienden al diseño, implementación y mantenimiento de regulación eléctrica en líneas monofásicas, bifásica y trifásicas.

<http://biomedica-lab.com.mx/>



Stand 24

Dedicada a la venta de instrumentos científicos y equipos para laboratorio a un gran número de empresas públicas y privadas en toda la República Mexicana. Ofrecemos también servicio técnico con partes originales y garantía. Nuestra misión es proporcionar soluciones tecnológicas de vanguardia con los mejores productos del mercado para los centros de investigación y desarrollo y del sector manufacturero.

www.equipar.com.mx



Stand 25

EMYR empresa fundada desde 1984 distribuidora de marcas de prestigio en equipo y biotecnología Guadalajara, Puebla, CDMX.
www.emyr.com.mx

UDLAP[®] Mesa 1

La Universidad de las Américas Puebla es una de las más prestigiosas instituciones privadas de educación superior en México. Cuenta con una historia de más de 78 años llena de logros y éxitos, resultado de la excelencia en la enseñanza, el aprendizaje, la investigación y el desarrollo de nuestra comunidad universitaria. La excelencia y calidad UDLAP es avalada por acreditaciones nacionales e internacionales.

<https://www.udlap.mx/web/>



Mesa 2

Editorial Trillas, S.A. de C.V., Empresa que durante cinco décadas de trabajo se ha dedicado a difundir el conocimiento y la cultura, contribuyendo al avance de la educación en sus diferentes niveles, tanto en México como en la mayoría de los países de habla hispana. Su fondo editorial consta de más de 5,000 obras publicadas de diversos niveles de enseñanza, que abarcan algunas áreas del conocimiento técnico, científico y de divulgación, así como de literatura infantil y juvenil, o bien, libros de texto de nivel preescolar, primaria y secundaria.

<http://www.etrillas.com.mx/>



Casa abierta al tiempo Mesa 3

La Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa es una universidad pública mexicana, fundada en 1974. La institución tiene como propósito estar profundamente ligada al entorno social y humano, conservándose a la vanguardia, con constante investigación y reinención de la educación superior.

<http://quimica.izt.uam.mx/>

<http://www.uam.mx/>



Cinvestav Mesa 4

El Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) es una institución pública mexicana dedicada al desarrollo de ciencia, tecnología y a la educación a nivel de posgrado. La oferta educativa del Centro está conformada por 63 programas de posgrado que se agrupan en cuatro grandes áreas del conocimiento: Ciencias Exactas y Naturales, Ciencias Biológicas y de la Salud, Tecnología y Ciencias de la Ingeniería y Ciencias Sociales y Humanidades.

<https://www.cinvestav.mx/>

Acompáñanos en la inauguración de la Expoquímica 2018 en el Vestíbulo de la Coordinación General de Formación e Innovación Educativa (CGFIE) y la Competitividad Empresarial (UPDCE) del Instituto Politécnico Nacional el día 3 de octubre a las 10:00 horas. La ceremonia será dirigida por la M. en C. Georgina Espinosa Pérez, la Dra. Edith Zárate Rodríguez y la M. en C. Imelda Velázquez Montes, miembros de la Sociedad Química de México A. C.

INSTITUCIONES PATROCINADORAS Y COLABORADORAS

La Sociedad Química de México, A.C. agradece su apoyo para la celebración del



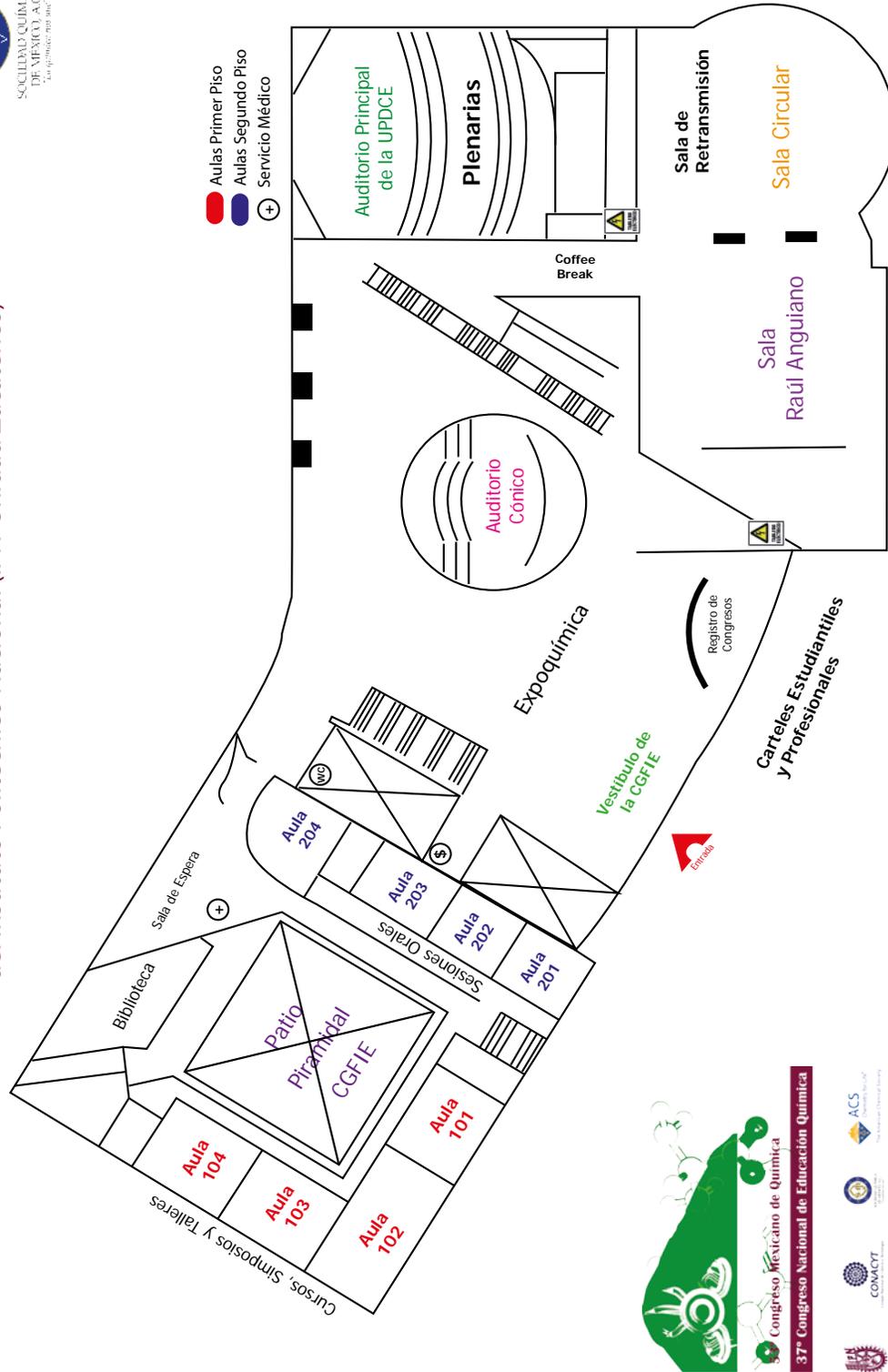
“La química nos une”

PLANO DE ACTIVIDADES

Coordinación General de Formación e Innovación Educativa (CGFIE) y la
 Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial (UPDCE)
 del Instituto Politécnico Nacional (IPN-Unidad Zacatenco)



SOCIEDAD QUÍMICA
 DE MÉXICO A.C.
 C.A. 02/1980-1988 S.A.C.



PRESENTACIÓN DE TRABAJOS EN MODALIDAD ORAL Y CARTEL

SESIONES ORALES MIÉRCOLES 3 DE OCTUBRE

12:30-14:30

1. Educación Química (EDUQ) *Salón 101*
2. Química Teórica y Computacional (QTYC) *Salón 102*
3. Química Nuclear (QNUC) y Química de Polímeros (QPOL) *Salón 103*
4. Química Medicinal (QMED), Bioquímica (BIOQ) y Biotecnología (BTEC) *Salón 104*
5. Química Orgánica (QORG) *Salón 202*
6. Catálisis (CATL) y Fisicoquímica (FISQ) *Salón 203*

SESIONES ORALES JUEVES 4 DE OCTUBRE

12:00-14:00

7. Electroquímica (ELEQ) *Salón 101*
8. Química Organometálica (QOME), Química Bioinorgánica (QBIN) *Salón 102*
9. Educación Química (EDUQ) *Salón 103*
10. Química Orgánica (QORG) *Salón 104*
11. Química Sustentable / Verde (QSUS), Química Ambiental (QAMB), Química de Productos Naturales (QPNT) *Salón 202*
12. Química de Materiales (QMAT) *Salón 203*

SESIONES ORALES VIERNES 5 DE OCTUBRE 11:30-13:30

13. Educación Química (EDUQ) *Salón 101*
14. Química Inorgánica (QINO) y Química Metalúrgica (QMET) *Salón 102*
15. Educación Química (EDUQ) *Salón 103*
16. Química Orgánica (QORG) y Química de Alimentos (QALI) *Salón 104*
17. Química Ambiental (QAMB) *Salón 202*

CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES (CNCE)

MIÉRCOLES 3 DE OCTUBRE
10:30-12.30 EXPLANADA

Bioquímica (BIOQ), Biotecnología (BTEC), Catálisis (CATL), Educación Química (EDUQ), Electroquímica (ELEQ), Fisicoquímica (FISQ), Química Ambiental (QAMB), Química Analítica (QANA), Química de Alimentos (QALI), Química de Coloides y Superficies (QCYS), Química de Materiales (QMAT), Química de Polímeros (QPOL), Química de Productos Naturales (QPNT), Química de Restauración y Arte (QRYA), Química Inorgánica (QINO), Química Medicinal (QMED), Química Orgánica (QORG), Química Organometálica (QOME), Química Sustentable / Verde (QSUS), Química Teórica y Computacional (QTYC).

CARTELES PROFESIONALES

JUEVES 4 DE OCTUBRE
10:00-12:00 EXPLANADA

Bioquímica (BIOQ), Educación Química (EDUQ), Historia de la Química (HISQ), Química Ambiental (QAMB), Química Bioinorgánica (QBIN), Química Inorgánica (QINO), Química Medicinal (QMED), Química Supramolecular (QSM), Química Analítica (QANA), Química Sustentable / Verde (QSUS), Química de Alimentos (QALI).

CARTELES PROFESIONALES

VIERNES 5 DE OCTUBRE
9:30 - 11:30 EXPLANADA

Química de Productos Naturales (QPNT), Catálisis (CATL), Electroquímica (ELEQ), Fisicoquímica (FISQ), Química Orgánica (QORG), Química de Coloides y Superficies (QCYS), Química de Materiales (QMAT), Química de Polímeros (QPOL), Química de Restauración y Arte (QRYA), Química Metalúrgica (QMET), Química Nuclear (QNUC), Química Organometálica (QOME), Química Teórica y Computacional (QTYC).

CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES NIVEL LICENCIATURA CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES NIVEL LICENCIATURA

COMITÉ DEL CNCE

Presidente Honorario

M. en C. Natalia E. de la Torre Aceves, FQ - UNAM

Presidente

M. en C. Olivia Soria Arteché, UAM-X

Coordinadores

Dr. Alberto Vela Amieva, CINVESTAV

Dr. Ignacio González Martínez, UAM-I

Dr. Alberto Rojas Hernández, UAM-I

Dr. Carlos A. Rius Alonso, FQ-UNAM

Dr. Carlos E. Frontana Vázquez, CIDETEQ

Dr. E. Adolfo Obaya Valdivia, FES-C. UNAM

Dra. Imelda Velázquez Montes, UNAM

Dra. Itzia I. Padilla Martínez, IPN

Ing. Ramiro Domínguez Danache, UNAM

EVALUADORES DEL CNCE

Bioquímica (BIOQ)

Dra. Lena Ruiz Azuara, UNAM

Biotecnología (BTEC)

Dra. Lena Ruiz Azuara, UNAM

Catálisis (CATL)

Dra. Nancy Martín, UAM

Dra. Ana Itzel Zárate Guzmán, UNAM

Dra. Ma de los Angeles Ramírez Cisneros, UAEMor

Educación Química (EDUQ)

Dr. Julio César Botello Pozos, FES-C, UNAM

Dr. Jesús Antonio Jáuregui Jáuregui, ITESM

Dr. Jorge G. Ibáñez Cornejo, IBERO

Electroquímica (ELEQ)

Dra. Araceli Espinoza Vázquez, UNAM

Dr. Jorge G. Ibáñez Cornejo, IBERO

Fisicoquímica (FISQ)

Dr. Alfredo Quinto Hernández, TECNM

Química Ambiental (QAMB)

Dra. Gema Luz Andraca Ayala, UNAM

Dra. Brenda Liz Valle Hernández, UAM

Química de Alimentos (QALI)

Dra. Lidia Patricia Jaramillo Quintero UATx

Química de Coloides y Superficies (QCYS)

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz, UAM

Química de Materiales (QMAT)

Dra. María Lydia Berlanga Duarte, CIQA

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro, UANL

Dr. Eduardo González Zamora, UAM

Química de Polímeros (QPOL)

Dr. Francisco Eduardo Corvo Pérez, UACAM

Química de Productos Naturales (QPNT)

Dr. Armando Lujan Montelongo, CINVESTAV

Química de Restauración y Arte (QRYA)

Dra. Eulalia Ramírez Oliva, UGto.

Química Inorgánica (QINO)

Dr. Crispin Silviano Cristobal Gasga, UGto

Química Medicinal (QMED)

Dra. Martha Leyte Lugo

Dr. Jaime Pérez Villanueva

Química Orgánica (QORG)

Dra. Anayeli Carrasco Ruiz, UATx

Dr. David Cruz Cruz, UGto

Dr. Alejandro Islas Jácome, UAM

Dr. Alfonso Lira-Rocha, UNAM

Química Organometálica (QOME)

Dra. Irma Idalia Rangel-Salas, UG

Química Sustentable / Verde (QSUS)

Dra. Alma Hortensia Serafín Muñoz, UGto

Química Teórica y Computacional (QTyC)

Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza, UAEH

Dr. Jorge Alberto Nochebuena Hernández, Cinvestav

CONFERENCIAS MAGISTRALES

"NANOPARTICLES, SERS AND THEORY"

*Prof. George C. Schatz
Northwestern University
Plenaria Inaugural*

*Miércoles 3 de octubre, Horario: 9:00-10:00
Auditorio principal de la UPDCE*



Bio sketch

George C. Schatz is the Morrison Professor of Chemistry at Northwestern University. He received his undergraduate degree at Clarkson University and Ph D at Caltech. He was a postdoc at MIT, and has been at Northwestern since 1976. Schatz is a member of the National Academy

of Sciences, the American Academy of Arts and Sciences, and he has been Editor-in-Chief of the Journal of Physical Chemistry since 2005. Schatz is a theoretician specializing in electronic structure methods, dynamical processes, electrodynamics, and statistical mechanics.

Keywords

Surface enhanced Raman spectroscopy, plasmon, nanoparticle.

Abstract of the conference

Silver and gold nanoparticles have a history that dates to the Roman empire and before, as well as detailed work by Michael Faraday in the 1850s. However these particles have been given new directions in the last 40 years through a number of advances in nanoscience, and especially by the discovery of surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) in the 1970s. This talk will provide an overview of these advances, especially as relates to SERS substrates, to single-molecule SERS, and to tip enhanced Raman spectroscopy (TERS). An emphasis in this talk will be on the use of theory to understand the optical properties of plasmonic materials, especially in SERS measurements and applications.

Agradecemos al Centro de Estudios Avanzados (CINVESTAV-Zacatenco) por el apoyo otorgado para la participación del plenarista.

“EXPLORING ALLERGY WITH STRUCTURAL BIOCHEMISTRY: FROM PLANT ALLERGENS TO ANTIBODIES”

Dra. Adela Rodríguez, Instituto de Química, UNAM

*Jueves 4 de octubre, Horario: 9:00-10:00
Auditorio principal de la UPDCE*



Semblanza

Prof. Adela Rodríguez Romero is, since 1986 a researcher of the Institute of Chemistry of the UNAM. She has notoriously participated in the implementation and consolidation of the protein crystallography not only

in the UNAM but in the country. Currently she is a full researcher type C and is level 3 of the Conacyt's National Research System. Prof. Rodríguez received her Ph.D. in Chemistry from the Autonomous Metropolitan University and was twice Guest Researcher at the Center for Advanced Research in Biotechnology, NIST, Maryland, USA, where she made her research on antibodies crystallographic studies and enzymes of industrial interest. From 1997 she has been responsible of the National Lab of Structure and Macromolecules- IQ, former University Lab of Protein Structure. As pioneer on protein crystallography in Mexico her research group is focused in diverse projects of structural biology with international impact.

Keywords

Allergy, allergen, antibody, crystallography, epitope, structural biology.

Abstract of the conference

Human type 1 hypersensitivity or allergic diseases, such as rhinitis, are mediated by allergen-specific IgE antibodies produced in susceptible individuals after allergen exposure. IgE antibodies bound to high affinity receptors on the surface of effector cells trigger an allergic response by interacting with recognition sites (confor-

mational epitopes) on the allergen surface. This type of epitopes is important for inhaled allergens, which reach the respiratory system mostly in their original globular structure. An efficient treatment for allergic diseases is specific allergen vaccination; therefore, the development of harmless vaccines would enable a more general use of the treatment. One of the problems that we have addressed is the structural study of allergenic proteins from different sources, such as rubber tree latex, maize and fruits. In general, these proteins participate in the defense mechanisms of plants and they are also involved in cross-reactivity reactions. Knowledge of the three-dimensional structure of these allergens and allergen-antibody complexes facilitates epitope mapping and enables a rational approach to the engineering of molecules with reduced IgE binding. We recently determined the crystal structure of the complex between the Hevea allergen profilin (Hev b 8) and the Fab fragment of an IgE monoclonal antibody at 2.9 Å resolution. We also determined the KD of the complexes IgE-profilin (100 nM) and Fab-profilin (1.7 M) using biolayer interferometry and we found that the KD of the fragment is two orders of magnitude lower than the complete antibody. Moreover, in vitro investigations using the murine IgE and rat basophilic cells showed that binding affinity and dimerization are important to triggering the allergic response. The use of this data can pave the way for the use of recombinant allergens, well characterized natural allergens or antibodies in diagnosis and immunotherapy tools.

Agradecemos al Instituto de Química-UNAM, por el apoyo otorgado para la participación de la plenarista.

"MESOSCALE ARCHITECTURES FOR AMPHIDYNAMIC CRYSTALS AND MOLECULAR MACHINES"

Dr. Miguel Ángel García-Garibay
University of California, Los Angeles

Jueves 4 de octubre, Horario: 15:30-16:30
Auditorio principal de la UPDCE



Bio sketch

Miguel A. Garcia-Garibay received his B.S. degree from the University of Michoacan in Mexico and his Ph.D. from the University of British Columbia in Canada. He was a postdoctoral Fellow at Columbia University in the city of New York before joining the faculty in the Department of Chemistry and Biochemistry at UCLA where he was promoted to full professor. He served as Vice Chair for Education and as chair of the Department and is the current Dean of Physical Sciences. Garcia-Garibay achieved international reputation for work in solid-state organic chemistry, reaction mechanisms, and crystalline molecular machines. He has authored over 210 articles and delivered over 400 lectures worldwide. Among other honors, he is a fellow of the American Association of the Advancement of Science and has been awarded the American Competitiveness and Innovation Fellowship, an NSF Creativity Award, the 2013 Inter-American Photochemical Society Award and the 2015 ACS Cope Scholar Award.

Keywords

molecular machines, dipolar arrays, dendrimers, mesoscale architectures.

Abstract of the conference

Our research group has established the synthetic and

analytic infrastructure required to develop a promising new class of materials that operate on the basis of their structurally programmed molecular motion. With a combination of static and rapidly moving, but highly ordered elements, we refer to them as amphidynamic crystals. Amphidynamic crystals can be built with discrete molecular units, supramolecular synthons, extended solids based on metal-organic frameworks, and several other platforms. Among them, molecular rotors are expected to have functions that rely on units designed to rotate or reorient in response to external stimuli, such that they can display induced birefringence, dichroism, second-order non-linear optical responses, and other addressable physical properties. With high order, structurally controlled degrees of freedom, and capable of responding to external stimuli in a predetermined manner, amphidynamic materials are a promising platform for the design of molecular machines. This presentation will illustrate the development of these concepts with a particular emphasis on structures aimed at exploring emergent behavior that arises from dipolar interactions and architectures at the mesoscale.

Agradecemos al grupo de profesores de la FQ-UNAM por el apoyo otorgado para la participación del plenary.

“UNA NUEVA APROXIMACIÓN A LA PROPUESTA CTS PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA”

*Dra. Silvia Porro,
Universidad Nacional de Quilmes (UNQ), Argentina*

*Viernes 5 de octubre, Horario: 8:30-9:30
Auditorio principal de la UPDCE*



Semblanza

Dra. en Bioquímica. Especialista en Docencia en Entornos Virtuales. Profesora Titular del Área Química de la UNQ. Profesora del Doctorado en Educación en Ciencias Experimentales de la

Universidad Nacional del Litoral (Argentina). Directora del proyecto de investigación: Educación de las competencias científica, tecnológica y pensamiento crítico mediante la enseñanza de temas de naturaleza de ciencia y tecnología.

Palabras clave

CTS, Naturaleza de la Ciencia, Problemas sociocientíficos.

Resumen

Las siglas CTS (Ciencia-Tecnología-Sociedad) identifican una propuesta educativa que surgió con ese nombre en la década de los años ochenta, con una búsqueda de educación científica interdisciplinaria. Esta propuesta tuvo aciertos y desaciertos, y fue variando a lo largo de los años, tomando diferentes nombres e identificándose de alguna manera con una de las líneas de los estudios sobre Naturaleza de la Ciencia (NOS en inglés). Actualmente, puede emparentarse con la educación en contexto, con la enseñanza a través de

problemas sociocientíficos y con la educación científica para la formación de una ciudadanía democrática, entre otros. En la conferencia se hará una revisión de esta nueva aproximación de la propuesta CTS, presentando algunas estrategias de enseñanza de la Química que pueden adaptarse a los diferentes niveles educativos.

Agradecemos al Dr. Ignacio González Martínez, de la UAM-I por el apoyo otorgado para la participación de la plenarista.

"QUANTITATIVE IMAGING OF ZINC IONS REVEALS NEW ROLES OF ZINC IN BIOLOGY"

Dra. Amy Palmer
University of Colorado Boulder

Viernes 5 de octubre,

Horario: 17:00-18:00

Auditorio principal de la UPDCE



Bio sketch

B.A. in Biophysical Chemistry from Dartmouth College, Ph.D. in Chemistry from Stanford University, NIH postdoctoral fellow in the lab of Nobel laureate Roger Tsien at University of California San Diego, moved to University of Colorado Department of

Chemistry and Biochemistry and BioFrontiers Institute in 2005 to initiate independent lab. Recipient of NSF CAREER Award and NIH Director's Pioneer Award.

Keywords

metal, zinc, fluorescent sensor, cell imaging, homeostasis.

Abstract of the conference

Fluorescent tools have launched biological research into a new realm of understanding of cellular processes and dynamics at the single-cell level. These tools are enabling characterization of stochasticity and heterogeneity exhibited by biological systems, which could not adequately be probed by techniques that rely on bulk analysis of populations of cells. Fluorescent sensors are increasingly providing insight into the "dark matter" of the cellular milieu: small molecules, secondary metabolites, metals, and ions. One of the great promises of such sensors is the ability to quantify cellular signals in precise locations with high tempo-

ral resolution. Yet this is coupled with the challenge of how to ensure that sensors are not perturbing the underlying biology and the need to systematically measure hundreds of individual cells over time. This talk will highlight our efforts to develop genetically encoded FRET-based sensors for quantitative mapping of zinc ions in cells. I will discuss approaches for defining whether sensors perturb cellular ions, and the specific challenges associated with quantifying ions in cellular organelles. Finally, I will discuss our efforts at systematic quantitative analysis of long-term imaging of ions during the cell cycle to highlight the need for sophisticated image analysis algorithms. These studies have revealed that zinc is dynamic over the course of the cell cycle and plays an important role in the proliferation-quiescence cell fate decision.

Agradecemos a la American Chemical Society por el apoyo otorgado para la participación de la plenarista.

CONFERENCIAS DE PREMIOS

PREMIO NACIONAL DE QUÍMICA “ANDRÉS MANUEL DEL RÍO”, 2018

Área Académica, categoría Docencia

“Algunos malentendidos en la enseñanza de la química”

Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández,

Facultad de Química,

Universidad Nacional Autónoma de México.

Miércoles 3 de octubre

15:30-16:00

Auditorio principal de la UPDCE



Resumen de la conferencia:

Se discute acerca diversos errores en la enseñanza de la química: definiciones incorrectas o ambiguas, clasificaciones erróneas, orden inadecuado en la presentación de los conceptos, etcétera.

Semblanza

“Realizó en la Facultad de Química de la UNAM sus estudios de Química (1983), de Maestría (1988) y de Doctorado (1995) en Química Inorgánica. Ha dado cátedra desde 1981 en 130 cursos semestrales o anuales de 30 diferentes asignaturas en los niveles de Bachillerato, Licenciatura y Posgrado, así como impartido 49 cursos para formación y actualización de profesores. Es autor de 54 artículos (46 de divulgación), 14 libros (11 de texto y 3 de divulgación) y 6 capítulos de libro. Ha dirigido 11 tesis de licenciatura y 6 tesis de maestría.

Ha participado como ponente en 119 eventos nacionales y 32 eventos internacionales. Actualmente forma parte del Consejo Editorial de la revista Acta Universitaria y ¿Cómo ves? En la Facultad de Química de la UNAM fue Jefe del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de 2005 a 2007 y Secretario Académico de Docencia de 2007 a 2013.

Actualmente es Consejero Universitario de la UNAM”

Área Académica, categoría Investigación

“Una Nueva Era de Transformación de sapogeninas esteroidales”

Dr. Jesús Sandoval Ramírez

Facultad de Ciencias Químicas

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Jueves 4 de octubre 8:30-9:00

Auditorio principal de la UPDCE



Resumen de la conferencia

El sistema espirocetálico de las sapogeninas esteroidales fue transformado en 1940 generando una estructura furosténica la cual oxidada selectivamente condujo a un derivado pregnánico. Esta transformación ha sido ampliamente utilizada por la industria químico farmacéutica para generar hormonas sexuales femeninas y masculinas, principalmente. En la BUAP hemos transformado el sistema espirocetálico para generar otras estructuras esteroidales de gran valor sintético. Se expondrán ejemplos valiosos, que han sido aplicados a la generación de una nueva familia de promotores de crecimiento vegetal y a compuestos con alta actividad antiinflamatoria y otros que han mostrado ser agentes anticancerígenos altamente selectivos, diferenciando entre cáncer dependiente y no dependiente de hormonas, así como nulos efectos en células sanas.

Semblanza

Nació en San Pedro, Coah, el 1° de noviembre de 1948. Obtuvo el grado de Maestro en Química (Depto. Química-CINVESTAV-IPN), en 1980, bajo la dirección del Dr. Josef E. Herz; el de Doctorat d'État (el de más alto nivel en Francia) por la Universidad de Paris XI en 1984, bajo la dirección de Sir Derek HR Barton, Premio Nobel de Química 1969, con quien siempre guardó una cordial relación personal y científica. Realizó estancias posdoctorales en la University Simon Fraser (Canadá), Universität Tübingen (Alemania), Universität Würzburg (Alemania), Institut de Chimie des Substances Naturelles (Francia), University of Illinois at Chicago (E.U.A.) y Texas A&M University (E.U.A.). Se incorporó a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla en 1985 y desde 1986 trabaja en la ahora Facultad de Ciencias Químicas, creando la infraestructura suficiente para investigación. En 1994, participó en

la conformación del Posgrado en Ciencias Químicas, del cual fungió 3 veces como Coordinador y gracias a un esfuerzo colectivo, éste se mantiene en el PNP-C. Al momento, ha dirigido 61 tesis de licenciatura, 19 de Maestría y 10 tesis de Doctorado. Ha producido 78 artículos científicos indexados (con más de 1200 citas), 6 capítulos de libro, 9 solicitudes de patente, entre otros logros. Tiene la distinción SNI nivel III; es miembro de la Academia Mexicana de Ciencias, Sociedad Química de México, American Chemical Society, Academia Mexicana de Química Orgánica. Los doctores que ha formado han generado sus propios núcleos de investigación en instituciones de prestigio, como la UDLA-P, UMSNH, BUAP, UNPA, UATlax, CINVESTAV-Mérida y todos ellos son miembros del SNI. Ha realizado nuevos descubrimientos que dan mayor valor sintético a las sapogeninas esteroidales mismos que han mostrado actividad anticancerígena selectiva, promotora de crecimiento vegetal, anabólica, entre otras, compuestos para los cuales ha tramitado su patente. Estas líneas de investigación prosiguen desarrollándose, aportando datos valiosos en Ciencia y Tecnología. Siempre ha contribuido con su máximo esfuerzo a la educación, investigación, vinculación y gestión para bien de la BUAP y la educación pública. A los estudiantes, les invita a incursionar constantemente en labores de investigación, porque siempre hay algo por descubrir, por perfeccionar, para solucionar problemas ingentes de esta gran nación y del mundo.

PREMIO A LAS MEJORES TESIS “RAFAEL ILLESCAS FRISBIE”, 2018

Categoría Licenciatura.

“Síntesis diastereoselectiva directa de amidas glicídicas. Aplicación en la primera síntesis total y asignación de la configuración absoluta de la 3 α ,4 α -epoxi-5 β -pipermetistina, alcaloide extraído del piper methysticum”

Q. Laura Yesenia Vázquez Amaya,

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Jueves 4 de octubre 08:00-8:30

Auditorio principal de la UPDCE



Resumen de la conferencia

Se presenta la primera síntesis total asimétrica controlada por el sustrato y la asignación de configuración absoluta de la 3 α , 4 α -epoxi-5 β -pipermetistina, un componente minoritario en las partes aéreas del P. methysticum, para este fin se empleó como reacción clave la síntesis directa, económica y amigable con el ambiente de 2,3-epoxiamidas a partir de aminas alílicas. Se diseñaron 2 rutas distintas para la obtención de amidas glicídicas de forma diastereoselectiva. La primera se basó en la estrategia del “chiron approach”. Se preparó una 3,4-dehidropiperidina derivada de un carbohidrato (1,2:5,6-di-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa) y se sometió a la reacción de oxidación tándem C-H/C=C. La reacción fue altamente diastereoselectiva, sin embargo, no proporcionó al precursor con la relación estereoquímica adecuada que nos conduciría a la obtención de la 3 α , 4 α -epoxi-5 β -pipermetistina. En la segunda ruta sintética, se usó a la (S)-4-metoxi- α -metilbencilamina como agente de resolución quiral covalente. Con esta estrategia se obtuvo un 3,4-dehidropiperidina que fue sometida a la misma reacción de oxidación tándem. Se obtuvo al intermedio objetivo en altos rendimientos y con una estereoselectividad anti que nos condujo a la obtención del alcaloide deseado.

Adicionalmente, debido a que el curso mecanístico de la reacción de oxidación tándem propone la forma-

ción de una amida α , β - insaturada seguida por una epoxidación, esta síntesis total proporciona evidencias de la biotransformación de la (-)-pipermetistina a la (-)-3 α ,4 α -epoxi-5 β -pipermetistina.

Semblanza

Mi nombre es Laura Yesenia Vázquez Amaya, nací en Oaxaca de Juárez el 23 de octubre de 1993, sin embargo, vivo en el estado de Puebla desde que tengo 3 años. En el año 2011, ingresé a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla a la licenciatura en Química. Me titulé en marzo del 2017 con la tesis titulada: “Síntesis diastereoselectiva directa de amidas glicídicas y su aplicación en la primera síntesis total de la 3 α ,4 α -epoxi-5 β -pipermetistina: Alcaloide extraído del Piper methysticum”, bajo la dirección del Dr. Fernando Sartillo Piscil y la Dra. Leticia Quintero Cortes y con la asesoría del M.C Urbano Osorio Nieto. Actualmente me encuentro cursando el tercer semestre del programa de Maestría en Ciencias Químicas en la Benemérita universidad Autónoma de Puebla bajo la dirección del Dr. Fernando Sartillo Piscil, desarrollando una línea de investigación que tiene como premisa fundamental la síntesis total de alcaloides con un enfoque económico y amigable con el medio ambiente.

Categoría Maestría.
**“Diseño de una técnica electroquímica para la
determinación de Cr(VI) en muestras de agua”**

M. en Q. Thania Alexandra Ferreira García,

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Jueves 4 de octubre 15:00-15:30 Auditorio principal de la UPDCE



Resumen de la conferencia

En años recientes el desarrollo de métodos analíticos para determinación de Cr(VI) ha sido un tema de interés debido a su toxicidad y las técnicas electroquímicas plantean una opción viable: son simples, sensibles, requieren instrumentación menos costosa que la mayoría de las técnicas instrumentales convencionales y permiten la determinación de los estados de oxidación del cromo sin tratamiento previo de la muestra. La metodología propuesta consiste, en una primera etapa, en realizar la síntesis y caracterización de adsorbentes magnéticos con recubrimiento a base de cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio y posteriormente en la incorporación del sólido en sistemas electroquímicos en discontinuo y en continuo para la determinación de Cr(VI) mediante DPV-AdCSV. La determinación en el sistema electroquímico en continuo consiste en la adsorción de Cr(VI) en el sólido sintetizado, el cual es retenido en la superficie de un electrodo serigrafado de carbono con la ayuda de un campo magnético externo empleando una celda electroquímica de choque frontal. Posteriormente se realiza la redisolución del Cr(VI) adsorbido y se aplica un barrido de potencial en sentido catódico mediante DPV. Se evalúan las variables de control (volumen de muestra, velocidad de flujo, cantidad de adsorbente y pH) y se optimizan empleando un diseño de parámetros de Taguchi.

Bajo las condiciones óptimas se evalúan los parámetros analíticos, la selectividad y la precisión del método de acuerdo a lo establecido por la IUPAC. Además se evalúa la exactitud del método comparando los resultados obtenidos al emplear la metodología propuesta con los obtenidos empleando el método oficial de la difenilcarbazida sin encontrar diferencias significativas, por lo que el método propuesto es una optativa viable para la determinación en línea de Cr(VI) en muestras de agua potable.

Semblanza

Estudí la licenciatura en Química en la universidad Autónoma del estado de Hidalgo, tomando como área de

investigación la Química organometálica y me titulé en el año 2015 con la tesis: Reactividad de cúmulos carbonílicos de rutenio con ligantes fosfina y tiourea.

Posteriormente decidí continuar mis estudios entrando a la maestría en dicha institución, donde me interesé por el área de la química analítica y comencé a trabajar con el grupo de investigación del Dr. José Antonio Rodríguez Ávila. Como tema de investigación se planteó el proyecto: Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el congreso:

21st International Conference on Flow Injection Analysis and Related Techniques., con el trabajo titulado: On-line determination of Cr(VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry on a immobilized magnetic poly(ionic liquid) modified electrode. Por la universidad estatal de San Petersburgo en San Petersburgo, Rusia, que se llevó a cabo del 3 al 8 de septiembre del 2017 y donde obtuve el premio a la mejor exposición en modalidad de póster. Cuento con dos artículos publicados derivados del trabajo de investigación:

[1] Chromium(VI) Removal from Aqueous Solution by Magnetite Coated by a Polymeric Ionic Liquid-Based Adsorbent. Thania Alexandra Ferreira, José Antonio Rodríguez, María Elena Páez-Hernández, Alfredo Guevara-Lara, Enrique Barrado y Prisciliano Hernández. *Materials*. 10 (2017) 502.

[2] Flow based determination of Cr(VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry on an immobilized magnetic poly(ionic liquid) modified electrode. T. Alexandra Ferreira, José A. Rodríguez, Carlos A. Galán-Vidal, Yolanda Castrillejo, Enrique Barrado. *Talanta* 183 (2018) 172-176.

En enero del 2018 recibí el título de Maestra en Química y comencé con mis estudios de doctorado actualmente curso el segundo semestre de doctorado en Química en la Universidad Autónoma del estado de Hidalgo.

Categoría Doctorado

“Desarrollo de nuevos fotocatalizadores para la producción de combustibles renovables”

Dra. Ali Margot Huerta Flores,

Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Viernes 5 de octubre 08:00-8:30

Auditorio principal de la UPDCE



Resumen de la conferencia

En estos días, la fotocatálisis ha emergido como una de las más ponderosas técnicas para hacer frente a los retos energéticos y medio ambientales del siglo XXI, ofreciendo la posibilidad de transformar la energía solar en energía química y remover compuestos recalcitrantes en aguas residuales.

En este trabajo se estudiaron diferentes familias de semiconductores, incluyendo zirconatos, tantalatos, titanatos, molibdatos y sulfuros metálicos, los cuales fueron sintetizados y evaluados en la producción fotocatalítica de hidrógeno y en la degradación de compuestos orgánicos en agua bajo luz UV y visible. La influencia de diversos factores (tales como la estructura cristalina, el tamaño de cristalito, el área superficial, la morfología, el tamaño de partícula, la energía de banda prohibida, y los potenciales de la banda de conducción y de valencia) sobre la actividad fotocatalítica de los materiales se analizó y correlacionó con las condiciones de los métodos de preparación empleados. Se emplearon diversas estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales, las cuales incluyen: i) la modificación superficial a través de la incorporación de cocatalizadores basados en óxidos metálicos abundantes, ii) la formación de heteroestructuras con propiedades mejoradas de separación y transporte de cargas, iii) síntesis de materiales con nuevas morfologías mediante la técnica de LCVD, y iv) el uso de agentes de sacrificio.

Las eficiencias fotocatalíticas obtenidas en este trabajo son mayores a las reportadas por materiales similares en literatura, adjudicando estos resultados a las mejores propiedades determinadas a través de los estudios fisicoquímicos y fotoelectroquímicos de los materiales. Los estudios de los mecanismos de transferencia de cargas en los procesos fotoinducidos propuestos en este trabajo ayudarán al desarrollo de fotocatalizado-

res avanzados más eficientes y su implementación en reactores a mayor escala.

Semblanza

Dra. en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la Universidad de San Luis Potosí (2018) con experiencia en el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de semiconductores nanoestructurados avanzados para su uso en procesos foto-electrocatalíticos para la generación de energía y celdas solares. Autora de más de 15 artículos publicados en revistas internacionales indizadas y 1 patente. Colaboradora de los proyectos ganadores del Premio UANL 2015 y 2018 en las categorías de Ingeniería y Tecnología, y Ciencias Exactas. Acreedora actual de la beca “Ernest Rutherford Fellowship” por parte del Reino Unido para realizar una estancia postdoctoral en la Universidad de Durham desarrollando investigación en celdas solares orgánicas.

SIMPOSIOS

SIMPOSIO 1

“CATÁLISIS HOMOGÉNEA, HETEROGÉNEA Y NANO CON IMPACTO SOSTENIBLE”

Miércoles 3 de octubre, 16:00-18:30
Salón: 104

*Coordinadora: Dra. Itzel Guerrero Ríos, Facultad de
Química, UNAM.*

Conferencias:

“Relación estructura-actividad en catalizadores para hidrosulfuración profunda de diesel”, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Facultad de Química, Depto. Ing. Química, UNAM.

“Diseño de ligantes privilegiados basados en esqueletos donadores”, Dr. José Guadalupe López Cortés, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

“Nano catálisis y el “Polvo mágico”, Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Instituto de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM.

“Nanomateriales para captura y transformación de CO₂”, Dra. Itzel Guerrero Ríos, Laboratorio de Catálisis, Materiales Avanzados y Nanotecnología, Depto. Q. Inorgánica, Facultad de Química, UNAM.

SIMPOSIO 2 - MESA DE DISCUSIÓN

“MITOS Y REALIDADES DE LA EN- SEÑANZA DE LA QUÍMICA EN LOS SISTEMAS DE EDUCACIÓN MEDIA SUPERIOR”

Miércoles 3 de octubre, 16:00-18:30
Auditorio principal de la UPDCE

*Coordinadora-Moderadora: Dra. Margarita Viniegra
Ramírez, Departamento de Química, UAM-I.*

Conferencias:

“¿Para qué enseñamos química?”, Q.F.B. María Guadalupe Luna Sandoval, Colegio de Bachilleres plantel 8 Cuajimalpa.

“Enseñanza contextualizada una alternativa para promover la cultura científica”, Dr. Jorge Meinguer Ledesma, ENCCH plantel sur, UNAM.

“Ejes problemáticos y transversales en el entorno de la enseñanza de la Química en la ENP, UNAM”, M. en C. Maribel Espinosa Hernández, Escuela Nacional Preparatoria plantel 2 “Erasmus Castellanos Quinto”, UNAM.

“El aprendizaje de la química cuestión de mezclas o concentraciones”, M. en C. Víctor Manuel Feregrino Hernández, ESQIE-IPN.

“Ventajas y desventajas del Modelo Educativo del Instituto de Educación Media Superior (IEMS)”, M en C. Francisco Enrico Fenoglio Limón, Instituto de Educación Media Superior del Distrito Federal (IEMS), plantel Iztapalapa.

“Evaluación del aprendizaje en ciencias: una propuesta para medir niveles de desempeño estudiantil congruente con los metodologías innovadoras de enseñanza”, M. en C. Rosa María Catalá, Directora del Colegio Madrid, A.C.

SIMPOSIO 3

“ESTUDIOS QUÍMICOS-BIOLÓGICOS DIRIGIDOS A BLANCOS TERAPÉUTICOS USANDO HERRAMIENTAS MOLECULARES MODERNAS”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Auditorio principal de la UPDCE

Coordinador: Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN.

Conferencias:

“Un enfoque de oxidación-reducción como una nueva ruta en el tratamiento del cáncer”, Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN.

“Análisis de la actividad antiprotozoaria de nuevos derivados de ésteres de 1,4-di-N-óxido de quinoxalina”, Dr. Gildardo Rivera Sánchez, Centro de Biotecnología Genómica, IPN.

“Aproximaciones racionales utilizando herramientas in silico para el desarrollo de nuevos compuestos anticancerígenos”, Dr. José Correa Basurto, Laboratorio de Modelado Molecular y Diseño de Fármacos, IPN.

“Derivados de dioxo/isoindolinas como nuevos fármacos para enfermedades neurodegenerativas: enfermedad de Parkinson y Alzheimer”, Dr. Erik Andrade Jorge, Laboratorio N°7, de la Unidad de Investigación de Biomedicina, FES-Iztacala, UNAM.

SIMPOSIO 4

“EL CÓMPUTO DE ALTO RENDIMIENTO EN LA QUÍMICA: TENDENCIAS Y RETOS”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Sala Circular

Coordinador: Dr. Jorge Garza Olguín, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.

Conferencias:

“Producción y análisis de bases de datos para ciencias químicas y de materiales”, Dr. Álvaro Vázquez Mayagoitia, Argonne Leadership Computing Facility, Argonne National Laboratory.

“El laboratorio nacional de cómputo de alto desempeño y su uso para atacar problemas relacionados con la química”, Dr. Joel Ireta Moreno, UAM- Izt.

“Aplicaciones de Big Data en áreas científicas usando tecnologías modernas de Supercómputo”, M. en C. José María Zamora Fuentes, Lufac Computación S.A. de C.V.

“Los GPUs en el cómputo de alto rendimiento dentro de la química”, Dr. Jorge Garza Olguín, UAM-Izt.

SIMPOSIO 5

“QUÍMICA AMBIENTAL”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Salón 104

Coordinadora: Dra. Violeta Mugica, UAM-Azc.

Conferencias:

“Metales en la tropósfera, concentraciones, origen y riesgo”, Dra. Violeta Mugica Álvarez, UAM-Azc.

“Determinación de contaminantes emergentes en agua”, Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, Facultad de Química, UNAM.

“Proceso químico de restauración de un suelo contaminado con metales pesados disueltos en ácido”, Dra. Mabel Vaca Mier, UAM-Azc.

“Tecnología de Membranas para el control de la contaminación de agua”, Dr. Miguel Torres Rodríguez, UAM-Azc.

SIMPOSIO 6 "MÁQUINAS Y MOTORES MOLECULARES"

Viernes 5 de octubre, 14:30-17:00

Auditorio principal de la UPDCE

Coordinador: Dr. Jorge Tiburcio, Cinvestav-CDMX.

Conferencias:

"Engineering with biomolecular motors and enzyme cascades", Dr. Henry Hess, Columbia University.

"Estudios de fluorescencia, dinámica rotacional y propiedades responsivas de rotores moleculares", Dr. Braulio Víctor Rodríguez-Molina, IQ-UNAM.

"Análisis estructural de la turbina que produce energía de un motor que la consume", Dr. Edgar Morales-Ríos, Investigador 2C, Cinvestav-CDMX.

"Moléculas que funcionan como motores lineales artificiales", Dr. Jorge Tiburcio, Cinvestav-CDMX.

SIMPOSIO 7 "EXPERIENCIAS DE VINCULACIÓN UNIVERSIDAD -INDUSTRIA"

Viernes 5 de octubre, 14:30-17:00

Sala Circular

Coordinadores: Dr. Carlos Rius Alonso, Facultad de Química, UNAM y el Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Facultad de Química, UNAM.

Conferencias:

"Experiencias de Vinculación Universidad-Industria. Caso Cinvestav", M. en C. Luis Antonio Carreño Sánchez, Subdirector de Vinculación Tecnológica, Cinvestav.

"El puente faltante entre la academia y la industria mexicanas", Dr. Fernando Cortés Guzmán, Instituto de Química, UNAM.

"Experiencia de Vinculación Universidad Industria"

Dr. José Manuel Francisco Lara Ochoa, Instituto de Química, UNAM.

"Retos de la vinculación en la Facultad de Ingeniería, UNAM", M. en I. Gerardo Ruiz Solorio, Coordinador de Vinculación Productiva y Social, Facultad de Ingeniería, UNAM.

SIMPOSIO 1 "CATÁLISIS HOMOGÉNEA, HETEROGÉNEA Y NANO CON IMPACTO SOSTENIBLE"

Miércoles 3 de octubre, 16:00-18:30

Salón: 104

Coordinadora: Dra. Itzel Guerrero Ríos, Facultad de Química, UNAM.

Conferencias:

"Relación estructura-actividad en catalizadores para hidrodesulfuración profunda de diesel"

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Facultad de Química, Depto. Ing. Química, UNAM.

Resumen

Con el fin producir combustibles con una mayor calidad en cuanto a contenido de azufre, se necesita remover contaminantes refractarios al proceso de desulfuración como los (beta)-dibenzotiofenos que presentan impedimento estérico respecto al átomo de azufre, por lo que tienden a reaccionar por una ruta de hidrogenación anterior a la desulfuración. Una de las propiedades importantes de los catalizadores para hidrodesulfuración es su capacidad de hidrogenar, por lo que resulta necesario comprender la relación estructura-actividad de catalizadores soportados, base molibdeno mediante la identificación de los sitios activos responsables de la ruta de hidrogenación. Tradicionalmente el sitio activo se considera es una vacante aniónica de azufre, sitio coordinativamente insaturado (CUS), sin embargo, en los últimos años se ha puesto en evidencia la existencia de otro tipo de sitios catalíticos llamados BRIM con carácter metálico capaces de hidrogenar. El conocimiento de cómo operan los sitios BRIM y las vacantes aniónicas de azufre (sitios CUS) será muy útil para optimizar el desempeño de catalizadores para hidrodesulfurar corrientes con altos porcentajes de aromáticos o compuestos nitrogenados. En este último caso, las reacciones de hidrodesulfuración no pueden proceder mientras existan compuestos nitrogenados en la corriente ya que estos se adsorben fuertemente en los mismos sitios activos. La maximización de los sitios de hidrogenación es por lo tanto indispensable en este caso.

Semblanza

Licenciatura en Ingeniería Química por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana. Estudios de posgrado (Maestría en Ingeniería Química especialidad en catálisis y Doctorado en Ciencias Químicas) otorgados por la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, institución a la que está adscrita como académico de tiempo completo. Ha publicado 54 artículos en revistas internacionales indizadas, 1 capítulo de libro, 25 artículos en memorias de congresos con arbitraje y dirigido 26 tesis a nivel posgrado y licenciatura. Ha participado en 15 congresos nacionales y 66 internacionales, realizado 16 estancias de investigación en el extranjero. Evaluador de proyectos CONACyT, UNAM y COSDAC-SEP. Árbitro de artículos científicos para publicación en revistas internacionales indizadas.

Cuenta con amplia experiencia en el área de caracterización de catalizadores para hidrotreatmento, así como evaluación catalítica en sistemas por lotes y continuos.

En el área de docencia ha impartido más de 100 cursos en el área de catá-

lisis, Ingeniería de Reactores. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores Nivel II y es miembro de la Academia de Catálisis desde 1993. CONACyT, UNAM y COSDAC-SEP. Árbitro de artículos científicos para publicación en revistas internacionales indizadas.

“Diseño de ligantes privilegiados basados en esqueletos donadores”

Dr. José Guadalupe López Cortés, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Resumen

La catálisis es la herramienta más poderosa en síntesis orgánica, ya que cerca del 70% de los compuestos químicos que usamos en nuestra vida cotidiana han sido manufacturados empleando al menos una etapa catalítica durante su obtención. Actualmente, el diseño y síntesis de nuevos sistemas catalíticos es un área en constante desarrollo, uno de los enfoques en la innovación de estos sistemas catalíticos, se encuentra dedicada a la búsqueda de procesos en donde no se requieran condiciones especiales de reacción, como el uso de atmósfera inerte, desoxigenación o condiciones estrictas de ausencia de humedad. Por esta razón, investigadores alrededor del mundo trabajan en el diseño de ligandos modulares para desarrollar sistemas catalíticos capaces de llevar a cabo un amplio rango de aplicaciones catalíticas. Estos ligandos privilegiados poseen normalmente una estructura rígida con diferentes grupos funcionales que se enlazan fuertemente a un centro metálico reactivo, obteniendo sistemas catalíticos muy activos y selectivos. En esta charla, se discutirá acerca del diseño racional de ligandos bidentados. Estos precursores catalíticos han sido empleados en diferentes reacciones de acoplamiento,¹ hidrogenación, alquilación alílica asimétrica,² entre otras. Adicionalmente algunos complejos trabajan bien en presencia de humedad y oxígeno.

1 J. V. Suárez-Meneses, A. Oukhrib, M. Gouygou, M. Urruygoity, J.-C. Daran, A. Cordero-Vargas, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cortés, Dalton Trans. 2016, 45, 9621

2 E. P. Sánchez-Rodríguez, F. Hochberger-Roa, R. Corona-Sánchez, J. E. Barquera-Lozada, R. A. Toscano, M. Urruygoity, M. Gouygou, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cortés, Dalton Trans. 2017, 46, 1510.

Semblanza

Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores Nivel 2, PRIDE D, Cargo académico Investigador Titular “B” definitivo Tiempo Completo; Instituto de Química, UNAM a partir de junio 2017, su cargo administrativo es Jefe del departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Licenciado en Química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM y Doctor en Ciencias, Facultad de Química, cuenta con un posdoctorado, Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS Toulouse, Francia (Synthèses Asymétrique et Interactions Moléculaires).

Entre sus distinciones y premios ha obtenido la Medalla “Gabino Barreda” otorgada por la UNAM, Medalla “Alfonso Caso” otorgada por la UNAM (Mejor estudiante de Doctorado) Beca del Ministerio de Educación de Francia para realizar un posdoctorado, Beca Programa de Repatriación CONACYT, Profesor Invitado en la Universidad Toulouse Mirail (2012), el Institut National Polytechnique de Toulouse (2014) y la Universidad Paul Sabatier de Toulouse (2016).

Ha realizado 50 publicaciones en revistas internacionales con más de 450 citas a los trabajos

publicados, 1 Patente, 2 capítulos en Libro, 5 Tesis de Doctorado, 16 Tesis de Maestría y 22 Tesis de Licenciatura.

Su líneas de investigación son en Diseño de complejos organometálicos con aplicaciones catalíticas y síntesis de moléculas bioactivas con un

fragmento organometálico.

Nano catálisis y el “Polvo mágico”

Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Instituto de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM.

Resumen

Desde la aparición de los sistemas de detección y medición de los nanomateriales, se ha dedicado una buena parte de la investigación en las aplicaciones de estos materiales en las diferentes áreas y, no podía faltar la catálisis, de tal forma que en la conferencia se tratarán los resultados obtenidos hasta ahora por el grupo, con nanopartículas de metales del grupo del platino, empleadas como catalizadores en diferentes reacciones. Algunos de los retos que se han tenido y se siguen teniendo para llevar a cabo estas investigaciones, así como la presentación de algunos de los materiales que ya se emplean en esta escala a nivel comercial.

Semblanza

La doctora María del Rocío Redón de la Fuente, es Química, con Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la Universidad Nacional Autónoma de México, realizó estancias posdoctorales en la Universidad de McGill en Canadá y en la Universidad Autónoma de Morelos. Actualmente es Investigadora Titular “B” de Tiempo Completo (Definitiva) en el Departamento de Tecnociencias del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores con el Nivel II y PRIDE C.

Las principales áreas de investigación de la Dra. Redón se centran en el diseño y obtención de sistemas catalíticos de macrocristales y nanosistemas homogéneos, la recuperación de estos por métodos de nanofiltración, con aplicación en el tratamiento de contaminantes atmosféricos y en la obtención de compuestos base en el desarrollo de especies químicas de interés farmacológico. También sintetiza nanosistemas metálicos para la obtención de combustibles a partir de biomasa para la reducción de contaminantes ambientales. Actualmente, también trabaja en el desarrollo e implementación de materiales liberadores de fármacos, mediante el uso de dendrímeros de generaciones pequeñas y polímeros multifuncionales.

“Nanomateriales para captura y transformación de CO₂”

Dra. Itzel Guerrero Ríos, Laboratorio de Catálisis, Materiales Avanzados y Nanotecnología, Depto. Q. Inorgánica, Facultad de Química, UNAM.

Resumen

La catálisis sostenible emerge como una necesidad a los problemas ambientales que enfrenta la sociedad hoy en día. Ésta incluye el empleo de medios no convencionales, compuestos metálicos abundantes y biocompatibles, condiciones de reacción cercanas a las ambientales, y la transformación de materias primas contaminantes de alta abundancia como lo es el dióxido de carbono.

En esta comunicación se abordarán los resultados más pertinentes del grupo de investigación en el desarrollo de sistemas catalíticos para la captura y transformación de dióxido de carbono. Los sistemas catalíticos se basan en la sinergia de nanomateriales híbridos, basados en sílice mesoporosa y polímeros nitrogenados para la captura del gas, en combinación con catalizadores de compuestos metálicos como el hierro y el cobalto responsables de la transformación del CO₂ y epóxidos en carbonatos cíclicos, o del CO₂ e hidrógeno en formiatos.

Semblanza

La Dra. Guerrero comenzó sus estudios de Química en la Facultad de Química, UNAM (2003), y, posteriormente, realizó estudios de Doctorado en la Universidad de Florencia en Italia (2007), donde trabajo en

el desarrollo de catalizadores multidentados de hierro y cobalto para polimerización. Ha realizado dos estancias posdoctorales, la primera en el Instituto de Química de Compuestos Organometálicos en Florencia, y la segunda en la Universidad de Groninga, Países Bajos, en conjunto con el Instituto Holandés del Petróleo. En esta última, trabajó en el desarrollo de procedimientos para la cuantificación de catalizadores “single-site” inmovilizados en sílice. Desde el año 2010 se incorporó a la Facultad de Química trabajando en Catálisis Homogénea y Química Verde, investigando aplicación de líquidos iónicos como medio de reacción y como estabilizantes de nanopartículas metálicas con aplicación en catálisis. En 2014 comenzó su carrera independiente en la misma institución. El grupo de la Dra. Guerrero desarrolla investigación para el estudio de catalizadores para aprovechar materias primas abundantes (glicerol, dióxido de carbono) con metodologías respetables del medio ambiente. En 2012 recibió el premio BASF-UDLAP en Química Sustentable y en 2013 fue seleccionada para participar en la Conferencia de premios Nobel de Química “63rd Lindau Noble Laureate Meeting”. Ha publicado 15 artículos de la investigación que realiza, de alta relevancia, para los cuales ha recibido 500 citas, cuenta con un índice h=9. Ha dirigido tesis de licenciatura (3 concluidas y 3 en proceso), maestría (una en proceso), y doctorado (una en proceso).

SIMPOSIO 2

“MITOS Y REALIDADES DE LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA EN LOS SISTEMAS DE EDUCACIÓN MEDIA SUPERIOR”

Miércoles 3 de octubre, 16:00-18:30

Auditorio principal de la UPDCE
Sala Circular

*Coordinadora-Moderadora: Dra. Margarita Viniegra
Ramírez, Departamento de Química, UAM-I.*

Conferencias:

“Evaluación del aprendizaje en ciencias: una propuesta para medir niveles de desempeño estudiantil congruente con los metodologías innovadoras de enseñanza”

M. en C. Rosa María Catalá, Directora del Colegio Madrid, A.C.

Resumen

Los avances en enseñanza de las ciencias en general y de la química en particular a nivel medio superior a través de metodologías innovadoras de (Conocimiento Pedagógico del contenido, Enseñanza Ambiciosa de la ciencia, entre otras), han llevado a profesores del área a plantearse la necesidad de medir el aprendizaje no sólo como una necesidad para evaluar a los alumnos, sino para identificar los niveles de dominio cognitivo y procedimental a partir de ideas centrales de ciencias tomando como referente la taxonomía de Marzano y Kendall. Ello con el fin de diseñar apoyos didácticos adicionales para lograr una mejora del desempeño estudiantil, donde los índices de reprobación y pérdida de interés por las mismas siguen siendo altos comparados con los de otras asignaturas. En la sesión se presentarán resultados del nivel de dominio (informa-

ción, procedimientos mentales, recuperación comprensión, análisis y aplicación) de varias ideas centrales de ciencias desde preescolar hasta bachillerato en el Colegio Madrid.

Semblanza

Rosa María Catalá (Buenos Aires-Argentina, 1961). Maestra en Ciencias Químicas por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Naturalizada mexicana, realizó sus estudios de secundaria y bachillerato en el Colegio Madrid, Institución de la que actualmente es directora general. Inició su trabajo académico en el Colegio en 1989, y allí se ha desempeñado como docente y coordinadora del área científica, en la enseñanza experimental y en proyectos de Educación Ambiental. Es autora y coautora de más de 15 libros de texto para enseñanza de las Ciencias, abarcando todos los niveles educativos (Ciencias Naturales, 3°-6° grado /PRIMARIA-SEP, 1995-1998) y de enseñanza Química en Secundaria y Bachillerato con diversas editoriales. También ha publicado numerosos artículos en revistas de divulgación científica y de educación y ha participado en congresos y simposios de didáctica de las ciencias para enseñanza básica y media superior. Los temas con los que trabaja hoy en día son la organización curricular vertical en los centros de enseñanza, la formación docente y la importancia de la evaluación en los procesos educativos.

“Ejes problemáticos y transversales en el entorno de la enseñanza de la Química en la ENP, UNAM”

M. en C. Maribel Espinosa Hernández, Escuela Nacional Preparatoria plantel 2 “Erasmus Castellanos Quinto”, UNAM.

Resumen

Ante los nuevos retos educativos que implica el progreso actual, la Escuela Nacional Preparatoria (ENP), uno de los subsistemas del bachillerato de la UNAM, se ha visto inmersa en la necesidad de contar con Programas de Estudio actualizados que respondan a las necesidades de los jóvenes del Siglo XXI y a las problemáticas que enfrenta la sociedad actual. Durante este proceso de actualización el cual se sustenta en las líneas y directrices del Plan de Estudios vigente, en el que se considera la pertinencia de problemas-eje que dan sentido y significado a los contenidos disciplinares, procedimientos, actitudes y valores; en el diseño de los programas se definieron los ejes problemáticos o problemas eje, que permitieron reflexionar y decidir qué contenidos temáticos, principios, leyes y categorías de análisis específicas de cada disciplina, eran los más pertinentes incluir en la enseñanza, de tal manera que facilitaran el estudio y comprensión del problema, que derivara por parte de los alumnos en la toma de decisiones y la elaboración de propuestas de solución, con la finalidad de formar ciudadanos responsables con el cuidado de sí y con su entorno. En el caso particular de las materias de Química algunos de los temas que se incluyeron en el diseño de los programas fueron: la Química y los dispositivos móviles, la contaminación del aire, el abastecimiento del agua potable, el impacto ambiental de los plásticos, la automedicación como un problema de salud pública, alimentación saludable, entre otros.

En el desarrollo de los contenidos en los programas, se consideraron los ejes transversales como una opción educativa de trabajo paralela en las aulas, que permitiera articular distintos campos de conocimiento y habilidades entre las disciplinas curriculares, con la finalidad de contribuir al logro de visiones integradas y holísticas de la realidad. Particularmente para la ENP los ejes transversales propuestos fueron: 1) Lectura y escritura de textos para aprender y pensar, 2) Habilidades para la investigación y

la solución de problemas característicos del entorno actual, 3) Comprensión de textos en lenguas extranjeras, 4) Aprendizajes y construcción de conocimientos con TIC y 5) Formación en valores en congruencia con la coyuntura de los desafíos y transformaciones del mundo actual.

Semblanza

La Profesora Maribel Espinosa Hernández, con nombramiento de Profesor Titular "C" de Tiempo Completo definitivo, es Química Farmacéutica Bióloga egresada de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM y Maestra en Ciencias Químico-Biológicas de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN. Durante 23 años ha impartido las asignaturas de Química para 5° y 6° grado en el Plantel 2 de la Escuela Nacional Preparatoria. Su trabajo y compromiso institucional le han permitido participar en el Programa Actualización y Superación Docente (PAAS), además de realizar dos estancias de investigación en didáctica de la Química en la Universidad de Valencia; España. Ha realizado diferentes diplomados relacionados con la Enseñanza de las Ciencias Experimentales y la incorporación de las TIC en la enseñanza, Técnicas didácticas y diseño curricular. Su desempeño docente se ha caracterizado por un profundo compromiso en la formación de sus alumnos, preparando y asesorando su participación en diferentes foros académicos como la Feria de las Ciencias, el Congreso Preparatoriano de las Ciencias y las Humanidades, Concurso de Conocimientos de Química por la ANUIES, entre otros. Actualmente forma parte del Comité Académica del Área de Química para la organización de la Olimpiada del Conocimiento del bachillerato de la UNAM. Participó en el Proyecto Institucional de Rectoría "Conocimientos Fundamentales de Química para el bachillerato", del cual se han derivado la publicación de dos libros de texto y un Capítulo de Química en la Enciclopedia de Conocimientos Fundamentales, Volumen IV; además de su participación en la coordinación de Guías de Estudio para las asignaturas de Química. Ha incursionado en la formación de profesores de bachillerato de la UNAM impartiendo cursos de actualización disciplinaria y de didáctica en química de la ENP; así como a profesores de primaria y secundaria por parte del Centro de Formación Docente de la Facultad de Química de la UNAM. De noviembre del 2010 a junio del 2018, se desempeñó en la Jefatura de Departamento del Colegio de Química en la Dirección General de la Escuela Nacional Preparatoria, dentro de sus logros se encuentra la coordinación de los grupos de trabajo para la actualización de los Programas de Química, así los vínculos institucionales con los Institutos de Química y de Fisiología Celular, logrando diversas actividades académicas que han incidido tanto en los alumnos como en el profesorado. Su ardua labor dentro de la ENP la hizo acreedora en el 2007 a la "Distinción Universidad Nacional para Jóvenes Académicos en el área de Docencia en Educación Media Superior (Ciencias exactas y naturales).

"El aprendizaje de la química cuestión de mezclas o concentraciones"

M. en C. Víctor Manuel Feregrino Hernández,
ESIQIE-IPN.

Resumen

En base al experiencia de haber recorrido el nivel medio superior y el superior hasta donde se debe considerar la profundidad, contenido temático, secuencia de conceptos, procedimientos y cálculos de las asignaturas de química, por eso el sentido figurativo del título de la conferencia pues lo anterior no representa una mezcla o una concentración elevado de los conocimientos.

Semblanza

Ingeniero Químico Industrial egresado de ESQIE-IPN, y finalizadas las maestrías en educación superior por la Universidad La Salle y Humanidades por Universidad del Tepeyac. En el Nivel Medio Superior fui secretario y presidente de la Academia Institucional de Química y participé como profesor representante de la Vocacional 3 en diferentes foros, encuentros y demás actividades, en el nivel superior he realizado diferentes actividades de divulgación. Actualmente soy Subdirector Académico de la ESQIE.

"¿Para qué enseñamos química?"

Q.F.B. María Guadalupe Luna Sandoval, Colegio de Bachilleres plantel 8 Cuajimalpa.

Resumen

En el nivel medio superior los temas básicos para desarrollar en los alumnos una cultura científica, son la base para diseñar el currículum además de promover en los alumnos comprometidos con su proyecto de vida y con el medioambiente, así como con la sociedad.

Explicar la importancia de seleccionar los contenidos mínimos para desarrollar en los alumnos una cultura científica. Fomentar en los alumnos, el interés en la química y que reconozcan que está es una Ciencia central.

"Enseñanza contextualizada una alternativa para promover la cultura científica"

Dr. Jorge Meinguer Ledesma, ENCCH plantel sur,
UNAM.

Resumen

Se analiza las bondades y algunos retos asociados con una ruta pedagógica que ha cobrado fuerza en los últimos años en la educación química, la denominada enseñanza contextualizada o química en contexto. Una vertiente que se fundamenta en la visión del aprendizaje situado y permite mostrar en el salón de clases las implicaciones que posee el conocimiento químico en el ámbito cotidiano, social y ambiental. Concretamente, se discuten tres rasgos que la literatura relaciona a este enfoque de enseñanza, el uso de la historia y la filosofía de la ciencia, su carácter reconstructivo y reflexivo, así como su cercanía con el campo de la comunicación pública de la ciencia. Finalmente, se valora los alcances de esta perspectiva en el fomento de una cultura científica.

Semblanza

Doctor en filosofía de la ciencia en el área terminal de comunicación de la ciencia, UNAM. Maestro en Docencia para la Educación Media Superior y Licenciado en Química, Facultad de Química UNAM. Profesor asociado "C" de tiempo completo en la ENCCH-Sur de la UNAM. Ha sido asesor de las asignaturas de Práctica Docente II y III del posgrado MADEMS-Química, UNAM. Colaborador en proyectos de investigación sobre el análisis elemental de contaminantes atmosféricos con la técnica PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas) en el Instituto de Física, UNAM. Es coautor de artículos sobre técnicas analíticas de origen nuclear y autor de publicaciones donde se analiza la importancia de la filosofía y la comunicación de la ciencia en el proceso de enseñanza de la química.

“Ventajas y desventajas del Modelo Educativo del Instituto de Educación Media Superior (IEMS)”

Mtra. Mariana Muñoz Galván, Instituto de Educación Media Superior del Distrito Federal (IEMS), plantel Iztapalapa.

Resumen

El propósito de la ponencia es reflexionar sobre el Modelo Educativo del IEMS, en particular sobre los enfoques curriculares de las asignaturas de química que se imparten en dicho bachillerato que son: Química I, Química II y Química, Energía y Sociedad. También se contextualizan los temas medulares de dichas asignaturas, así como algunas de las actividades que realizan los profesores activos de química en su práctica docente cotidiana. Finalmente, señalare la importancia de la tutoría de seguimiento y acompañamiento en el IEMS.

SIMPOSIO 3

“ESTUDIOS QUÍMICOS-BIOLÓGICOS DIRIGIDOS A BLANCOS TERAPÉUTICOS USANDO HERRAMIENTAS MOLECULARES MODERNAS”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Auditorio principal de la UPDCE

Coordinador: Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN.

Conferencias:

“Análisis de la actividad antiprotozoaria de nuevos derivados de ésteres de 1,4-di-N-óxido de quinoxalina.”

Dr. Gildardo Rivera Sánchez, Centro de Biotecnología Genómica, IPN.

Resumen

Las enfermedades parasitarias causadas por protozoarios actualmente son una de las principales causas de muerte en países en vías de desarrollo, sin embargo, los tratamientos disponibles en la actualidad para estas parasitosis no son efectivos y producen efectos secundarios severos. Por otro lado, se ha reportado resistencia a los fármacos usados, observándose falla terapéutica. Considerando lo anterior, hay una necesidad urgente de desarrollar nuevos fármacos para combatir estas enfermedades.

Dentro de los compuestos utilizados en otras patologías que presentan diversas actividades biológicas tales como: antibacteriales, antiparasitarios, antifúngicos y antitumorales destacan los compuestos heterocíclicos con un átomo de nitrógeno. La importancia clínica de esta clase de compuestos ha estimulado la síntesis de nuevos compuestos líderes que retengan como farmacóforo una quinoxalina. Las quinoxalinas representan una importante clase de compuestos que se pueden encontrar en una variedad de agentes usados medicinalmente. Aunque las modificaciones extensivas de algunos de los compuestos líderes originales resultan en el descubrimiento de compuestos análogos muy prometedores, es interesante analizar la relación estructura-actividad de éstos y llevar a cabo un estudio de su potencial actividad biológica como inhibidores de blancos

farmacológicos. Con base en lo anterior, se presenta el desarrollo de nuevos agentes antiprotozoarios derivados de ésteres de 1,4-di-N-óxido de quinoxalina.

Semblanza

Doctor en Farmacia por la Universidad de Navarra, España, Profesor-Investigador titular “C” del Centro de Biotecnología Genómica del Instituto Politécnico Nacional, Miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel III. Autor de 90 artículos JCR y/o CONACyT con 660 citas en Scopus, Cuenta con 11 solicitudes de patente ante el IMPI y 11 capítulos de libros. Ha dirigido 32 tesis de Licenciatura, 18 de Maestría y 2 de Doctorado.

“Aproximaciones racionales utilizando herramientas in silico para el desarrollo de nuevos compuestos anticancerígenos”

Dr. José Correa Basurto, Laboratorio de Modelado Molecular y Diseño de Fármacos, IPN.

Resumen

Mediante el uso de herramientas computacionales se desarrolla una serie de fármacos inhibidores de histonas desacetilasas y compuestos multi-target, los cuales tienen potencial uso en cáncer. Una vez diseñados los ligandos se someten a cribado virtual ADMET y de acoplamiento molecular para seleccionar a los más promisorios, sintetizarlos y evaluarlos in vitro e in vivo como anti-proliferativos. Para los compuestos difíciles de evaluar por su baja hidrosolubilidad, se estudia acoplarlos in silico y experimentalmente a nanoacarreadores tipo dendrímeros y/o polímeros P123/F127 para su evaluación in vitro.

Semblanza

Profesor posgrado ESM del 2007 a la fecha, SNI 3, 148 publicaciones JCR y 6 no JCR internacionales, más de 30 tesis de pre-grado y posgrado dirigidas, Premio a la investigación 2014, Presea Lázaro Cárdenas como profesor-Investigador en el 2018, Evaluador CONACyT de proyectos. Referee y Editor invitado de revistas JCR.

“Derivados de dioxo/isoindolinas como nuevos fármacos para enfermedades neurodegenerativas: enfermedad de Parkinson y Alzheimer.”

Dr. Erik Andrade Jorge, Laboratorio N°7, de la Unidad de Investigación de Biomedicina (UBIMED), FES-Iztapalapa, UNAM.

Resumen

Neurodegenerative diseases are a heterogeneous group of disorders that are characterized by the progressive loss of the structure or function of neurons, including the death of neuron cells. Common neurodegenerative diseases include Alzheimer's disease and Parkinson's disease. Isoindoline represents an important family of compounds presents in a wide array bioactive molecules and also it has been seen this kind of compounds has effect in the central nervous system. This is the main reason they have attracted the attention of many researchers, even our work group. Therefore, the aim of the present study was to design and evaluate a series of isoindoline to test their selectivity for the dopamine D2 receptor, and a series of dioxoisoindoline as possible inhibitors of acetylcholinesterase. In

the study of the molecular and toxicological properties, dioxoisindoline and isoindolines showed that possess favorable characteristics as potential drugs. Taking into account the in silico results, the synthesis of the molecule Ia1 (isoindoline) and Da1 (dioxoisindoline), and their structures were confirmed by IR, 1H and 13C NMR and mass spectroscopy was carried out. The in vivo evaluation for the isoindoline (Ia1) showed that this compound has an effect on the motor activity of male C57BL/6 mice in the MPTP model. While molecule Da1 (dioxoisindoline) was tested in an intro experiment, results showed that this molecule has the ability to inhibit acetylcholinesterase. These results allow us to try other candidates who might possess the same properties and also perform others studies that can give us more evidence about selectivity.

Semblanza

Dr. Erik Andrade Jorge, Químico-farmacéutico-biólogo de formación, obtuvo su maestría en Ciencias en Farmacología y el doctorado en Investigación en Medicina en el Instituto Politécnico Nacional. Actualmente se encuentra haciendo una estancia posdoctoral en la Unidad de Investigación de Biomedicina (UBIMED) en la Universidad Autónoma de México. Su trabajo se centra en el diseño racional de fármacos basado en los mecanismos moleculares de diferentes patologías y en las propiedades fisicoquímicas de los ligandos. Entre sus líneas de investigación esta proliferación de células cancerígenas, enfermedades neurodegenerativas (Alzheimer y Parkinson) y cardiovascular.

“Un enfoque de oxidación-reducción como una nueva ruta en el tratamiento del cáncer.”

Dr. José Guadalupe Trujillo Ferrara, Laboratorio de Investigación en Bioquímica, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, IPN.

Resumen

Drug discovery and development is a resource-intensive endeavor that does not always end in success. One of the particular illustrative examples of this challenge is the development of drugs for cancer treatment. Cancer is one of the leading causes of death worldwide and currently used chemotherapy causes several serious side effects. Hence it is advantageous to combine traditional methodology with new computer-assisted technology to increase the success and lower the investment involved in drug research. The aim of the present work was to develop new compounds with a Redox approach for treating cancer cells through regulation of free radical production. This means generating a compound that can modulate the thiol-containing compounds (oxidative environment) and then generate a reduced environment in cancer cells. Additionally, the greater oxidative stress has been shown to lead to death by program death cells. In silico results allow us to predict that α,β -unsaturated compounds will react with thiol-containing compounds in a selective way by a Michael type 1,4-addition reaction. Moreover, molecular reactivity clearly demonstrates that thiol moiety performed a nucleophilic attack over the olefinic carbon of the maleimide compounds, a theoretical result that has been corroborated by in vitro studies. Additionally, the presence of reductive compounds like carbetine increases the antiproliferative effect. Cell viability did not decrease in noncancerous cells (epithelial cells, HaCaT, THLE-3), it did indeed do so in human cancer cells (HuH7, HepG2, Hela). Finally, the administration of one or more of these compounds in the tumor's mice model was able to extend the life of mice in survival experiments, reaching up to double the time found in the control. This is

a preliminary contribution to pave the way for clinical testing of this kind of molecule.

Semblanza

José G Trujillo-Ferrara, un pionero en México en el campo de la Química Medicinal se ha centrado en el diseño racional de fármacos basado en los mecanismos moleculares de la patología. Enfocado en experimentos in vitro, in vivo e in silico para predecir qué compuesto tendrá el mayor efecto en el uso clínico. Es autor de más de 130 publicaciones y cuenta con más de 1200 citas (Índice i10). Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores nivel III. Ha sido asesor de más de 100 estudiantes para obtener un título académico entre ellos 19 doctores en ciencias.

SIMPOSIO 4

“EL CÓMPUTO DE ALTO RENDIMIENTO EN LA QUÍMICA: TENDENCIAS Y RETOS”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Sala Circular

Coordinador: Dr. Jorge Garza Olguín, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa

Conferencias:

“Producción y análisis de bases de datos para ciencias químicas y de materiales”

Dr. Álvaro Vázquez Mayagoitia, Argonne Leadership Computing Facility, Argonne National Laboratory.

Resumen

The availability of modern massive parallel computers empowers scientists to study larger and complex problems, thus, nowadays simulations with unprecedented size can be performed, and the new models with more realistic conditions can be tested and applied faster than just a decade years ago. Computer architectures are constantly evolving and increasing the of calculation power, therefore this poses new challenges to computer and computational scientists. Firstly, the efficient use of new advanced computers require sophisticated algorithms and apply new programming paradigms that allow researchers to speed up new discoveries and inventions. Although, they will require a significant effort to maintain these codes to survive in the upcoming exascale era. Distributed computing could be used to process concurrently thousands of atomic-scale structures. Intensive computational campaigns to produce meaningful data sets require not only anticipate production paths but also protocols to maximize computer cycles and reduce biases. Workflows combined with data analytics could dynamically adapt and systematically improve the size and quality of the datasets. In this talk, I will share some experiences in workflows to produce molecular datasets and tools to analyze them particularly in the context of the Argonne Data Science Program.

Semblanza

Es graduado de la licenciatura y doctorado en química por la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa. Álvaro actualmente es investigador en la división de Ciencias Computacionales en Argonne National Laboratory.

“El laboratorio nacional de cómputo de alto desempeño y su uso para atacar problemas relacionados con la química”, Dr. Joel Ireta Moreno, UAM- Izt.

Resumen

El cómputo de alto desempeño (CAD) es una herramienta fundamental para el desarrollo de muy diversos campos del conocimiento, entre ellos el de la química. En esta plática se presentará un análisis del uso de CAD para resolver problemas relacionados con la química en México. En base a las bitácoras de uso del equipo perteneciente al Laboratorio Nacional Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD), la afiliación de sus usuarios, campos de investigación y su producción académica se discutirán las fortalezas, deficiencias y retos del uso de CAD para el avance de la química en México.

Semblanza

Doctor en Química por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, actualmente es profesor en el área de fisicoquímica teórica del departamento de química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, donde funge como coordinador académico del Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la Universidad Autónoma Metropolitana y es miembro del comité de supercómputo del Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD).

“Aplicaciones de Big Data en áreas científicas usando tecnologías modernas de Supercómputo”, M. en C. José María Zamora Fuentes, Lufac Computación S.A. de C.V.

Resumen

En los últimos meses, LUFAC® utilizando el estado del arte de las nuevas tecnologías en Cómputo de Alto Rendimiento (Xeon PHI®, GPU, Infiniband®, SkyaLake®, etcétera.) ha consolidado su área de Investigación y Desarrollo generando resultados científicos sólidos en diversos campos del conocimiento. Entre los que destacan simulaciones de sistemas moleculares de alta densidad (~2 millones de partículas). Actualmente, experimentamos con aplicaciones de Big Data dentro del área de Inteligencia Artificial y su cruce con la Química Computacional. Estos conocimientos también los hemos aplicado para modelos de Minería de Datos en aplicaciones “comerciales”, usando streaming de Twitter, Facebook y Geoposiciones.

En esta plática se expondrán las motivaciones, los resultados y rendimientos en cómputo dentro de nuestras investigaciones. Se presentarán las tecnologías que hoy ya tenemos a prueba y funcionando dentro del Laboratorio que administra el grupo de I+D en LUFAC®.

Semblanza

José María Zamora Fuentes se graduó como Ingeniero en Electrónica por la Universidad Autónoma Metropolitana. Posteriormente realizó sus estudios de Maestría dentro del Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas (IIMAS-UNAM). Ha realizado distintas estancias de investigación, incluyendo la Universidad de Notre Dame. Ha presentado diferentes trabajos en congresos internacionales como ISUM2014, GTC2016, RFQT2016 y miniHackaton (OakRidge, EU). En los últimos 8 años ha ocupado cargos de programador, administrador y diseñador de software científico y comercial para distintas empresas e instituciones. Actualmente es líder de proyectos de Investigación y Desarrollo dentro de la compañía Lufac Computación S.A. de C.V.

“Los GPUs en el cómputo de alto rendimiento dentro de la química”

Dr. Jorge Garza Olguín, UAM-Izt.

Resumen

Se hablará sobre el impacto que han tenido los GPUs sobre la química cuántica y el esfuerzo que se ha hecho para implementar algoritmos bien definidos para CPUs.

Semblanza

Doctor en química por parte de la Universidad Autónoma Metropolitana y profesor visitante en varias universidades internacionales. Premio a la docencia en 2016 por parte de la UAM-Iztapalapa por su labor docente. Su trabajo de investigación versa sobre el cómputo en paralelo alrededor de nuevas tecnologías como las GPUs. Esta labor lo ha llevado a publicar más de 80 artículos de investigación en revista de arbitraje estricto y tener alrededor de 2000 citas. Por tal motivo ha sido nombrado investigador nivel III por parte del sistema nacional de investigadores.

SIMPOSIO 5

“QUÍMICA AMBIENTAL”

Jueves 4 de octubre, 16:30-19:00

Salón 104

Coordinadora: Dra. Violeta Mugica, UAM-Azc.

Conferencias:

“Metales en la tropósfera, concentraciones, origen y riesgo”

Dra. Violeta Mugica Álvarez, UAM-Azc.

Resumen

La Organización Mundial de la Salud comunicó a la comunidad científica que las partículas atmosféricas son dañinas y cancerígenas por lo que deben controlarse. Entre las especies contaminantes que se encuentran en las partículas se encuentran los metales, los cuales pueden presentar diversos riesgos para la salud, desde problemas respiratorios hasta respuestas mutagénicas y/o cancerígenas. En este trabajo se presenta una revisión de los metales que se encuentran de manera más frecuente en el aire ambiente en exteriores e interiores a través de diversos ejemplos de investigaciones realizadas en México y en otros países. Asimismo, se expone la forma de determinar si su origen es natural o antropogénico y la metodología utilizada para determinar el riesgo por la presencia de los metales más tóxicos en el aire.

Semblanza

La Dra. Múgica obtuvo la Licenciatura en Química en la FES-Cuauhtitlán-UNAM y su maestría y doctorado en Ingeniería Ambiental en la Universidad Nacional Autónoma de México. Ha sido profesor visitante en el Instituto Tecnológico de Rochester en Química Atmosférica y ha realizado estancias cortas de investigación en el Desert Research Institute, la Universidad Politécnica de Barcelona y el Instituto de Catálisis y Petroquímica en Madrid. Es profesora titular C en la UAM-Azcapotzalco y en 2016 fue galardonada como Profesora Distinguida de Universidad Autónoma Metropolitana por su trayectoria como académica e investigadora. Ha dirigido 6 tesis de doctorado, 27 tesis de maestría y 31 de licenciatura. Ha publicado alrededor de 70 artículos en revistas indexadas, en Scopus tiene un Factor H de 17 y su nombramiento en el Sistema Nacional de Investigadores es de Nivel II desde el año 2010. Ha colaborado en el desarrollo de proyectos financiados por SEMARNAT, INECC,

el Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo relacionados con la contaminación del aire y sus soluciones.

“Determinación de contaminantes emergentes en agua”

Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, Facultad de Química, UNAM.

Resumen

Los contaminantes emergentes son compuestos naturales o sintéticos de uso industrial y doméstico, por su introducción continua en el ambiente son considerados como pseudo-persistentes y pueden causar la misma exposición potencial de los contaminantes persistentes. El primer contacto con el ambiente de estos contaminantes probablemente es el agua posteriormente el suelo, sedimento y biota. Las plantas de tratamiento de agua son parcialmente efectivas en su remoción o degradación, así que sus descargas son la principal vía de entrada al medio ambiente. Por lo que es necesario contar con metodologías sensibles, sencillas y confiables para su determinación en diferentes tipos de agua (agua residual, ríos) y de esta manera realizar un monitoreo para saber su grado de contaminación.

Semblanza

Realizó estudios de Maestría en Química Analítica en Facultad de Química de la UNAM, posteriormente el Doctorado en la Universidad de Gante, Bélgica bajo la dirección del Prof. Doctor Pat Sandra. Desde 1988 su especialidad ha sido los métodos de separación cromatográficos más específicamente cromatografía de gases. Realizó una estancia de investigación en la Universidad de Waterloo, Canadá con el Dr. Janusz Pawliszyn en 1999; estancia sabática en el “Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en España (2001). Actualmente es Profesor Titular “C” de Tiempo Completo en la Facultad de Química, UNAM. Sus líneas de investigación: Desarrollo Analítico en diferentes áreas de la química: Q. Ambiental, Q. Alimentos, Q. Farmacéutica, Bioquímica y Restauración.

Pertenece al sistema Nacional de Investigadores desde 1994 a la fecha. Ha dirigido 57 tesis de Licenciatura y Posgrado; ha publicado 25 artículos científicos en revistas de corte internacional especializadas en su área, 74 trabajos presentados en congresos Nacionales e Internacionales, así como material de apoyo para las asignaturas que imparte: Q. Analítica Instrumental I y Métodos de Separación (Cromatografía de Gases y Métodos de Separación). Ha sido responsable de proyectos DGAPA, obtuvo el Proyecto Semilla, Fac. Química, UNAM (2013-2014).

Pertenece al Padrón de Tutores de diferentes Posgrados de la UNAM.

“Proceso químico de restauración de un suelo contaminado con metales pesados disueltos en ácido”

Dra. Mabel Vaca Mier, UAM-Azc.

Resumen

Se describirá el origen industrial de la contaminación de un terreno con cobre, níquel y arsénico, disueltos en ácido, su impacto en el suelo y subsuelo y el proceso sustentable de restauración mediante un proceso cíclico que combina, lavado ferro-oxidación, neutralización precipitación química, ósmosis inversa y retrolavado del terreno.

Semblanza

Profesora Investigadora del Departamento de Energía de la UAM-Azcapotzalco, Doctora en Ingeniería Ambiental, con más de 20 años de experiencia en proyectos de investigación y aplicación en el campo de la contaminación de suelos y manejo de residuos industriales.

“Tecnología de Membranas para el control de la contaminación de agua”

Dr. Miguel Torres Rodríguez, UAM-Azc.

Resumen

Se presentará los principios de separación con membranas para la separación y eliminación de contaminantes orgánicos en aguas, el uso de membranas catalíticas y procesos híbridos.

Semblanza

Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, Maestría en Ingeniería Química, ESIQIE, doctor en Ingeniería de Procesos, Université Claude Bernal, Lyon I, Línea de investigación Materiales aplicados al medio ambiente y energía, Miembro del sistema Nacional de Investigadores nivel II, perfil PRODEP, 28 artículos indexados, Factor H de 12, 570 citas SCOPUS.

Área de investigación. - Membranas para separación de gases, líquidos y membranas catalíticas.

SIMPOSIO 6 “MÁQUINAS Y MOTORES MOLECULARES”

Viernes 5 de octubre, 14:30-17:00

Auditorio principal de la UPDCE

Coordinador: Dr. Jorge Tiburcio, CINVESTAV-CDMX.

Conferencistas:

“Engineering with biomolecular motors and enzyme cascades.”

Dr. Henry Hess, Columbia University.

Abstract of the conference

Motor proteins, including kinesin, can serve as biological components in engineered nanosystems. A proof-of-principle application is a “smart dust” biosensor for the remote detection of biological and chemical agents. The development of this system requires the integration of a diverse set of technologies, illustrates the complexity of biophysical mechanisms, and enables the formulation of general principles for nanoscale engineering. Molecular motors also introduce an interesting new element into self-assembly processes by accelerating transport, reducing unwanted connections, and enabling the formation of non-equilibrium structures. The formation of nanowires and nanospools from microtubules transported by kinesin motors strikingly illustrates these aspects of motor-driven self-assembly. Our most recent work created a molecular system that is capable of dynamically assembling and disassembling its building blocks while retaining its functionality, and demonstrates the possibility of self-healing and adaptation. In our system, filaments (microtubules) recruit biomolecular motors (kinesins) to a surface engineered to allow for the reversible binding of the kinesin motors. These recruited motors perform the function of propelling the microtubules along the surface. When the microtubules leave the kinesin motors behind, the kinesin track can either disassemble and release the motors back into solution with the possibility of being reassembled into another track, or recruit other microtubules onto itself, reinforcing the track and thus creating a molecular ‘ant trail’. Finally, I would like to discuss our perspective on the role of scaffolds in the organization of enzyme cascades and our recent efforts to understand metabolon formation.

Bio sketch

Henry Hess is a Full Professor at the Department of Biomedical Enginee-

ring at Columbia University. He received his PhD in 1999 in Experimental Physics at the Free University Berlin, and has been serving since 2014 as the Editor-in-Chief of the IEEE Transactions on NanoBioscience.

“Estudios de fluorescencia, dinámica rotacional y propiedades responsivas de rotores moleculares”

Dr. Braulio Víctor Rodríguez-Molina, IQ-UNAM.

Resumen

El diseño de compuestos orgánicos que funcionen como máquinas moleculares es un campo que ha recibido gran atención recientemente, y por el cual se otorgó el premio Nobel de Química en 2016. En esta conferencia, se discutirán los avances más recientes en la síntesis de rotores moleculares en el estado sólido, con propiedades novedosas como rápida rotación intramolecular, flexibilidad, fluorescencia y otras. Además, se discutirá cómo el control del movimiento molecular en cristales permitirá en el futuro encontrar diversas aplicaciones tecnológicas.

Semblanza

Cursó la Licenciatura en Química Industrial en la Universidad Veracruzana en la ciudad de Orizaba, Veracruz (1999-2004). Posteriormente se desempeñó como Asistente de Investigación en el CINVESTAV (2004-2005). Cursó el Doctorado en Ciencias Químicas en el CINVESTAV-IPN bajo la dirección de la Dra. Rosa Luisa Santillán (2005-2010). Realizó una estancia posdoctoral en UCLA bajo la supervisión del Dr. Miguel A. García-Garibay (2011-2013). En abril de 2014 ingresó al Instituto de Química de la UNAM como Investigador Asociado C. En noviembre de 2017 fue promovido a Investigador Titular A. Cuenta con 25 artículos científicos revisados por pares y más de 290 citas.

“Análisis estructural de la turbina que produce energía de un motor que la consume”

Dr. Edgar Morales-Ríos, Investigador 2C, CINVESTAV-CDMX.

Resumen

El combustible de la vida, el adenosin-trifosfato (ATP), es formado por un complejo multi-proteico denominado ATP sintasa. Esta máquina molecular consiste de dos motores unidos por un rotor. Un motor genera el movimiento rotatorio al consumir la energía acumulada en forma de la fuerza protón motriz (Δp) producida por el metabolismo oxidativo o de la fotosíntesis. El otro motor utiliza la energía transmitida por el rotor para la síntesis química de moléculas de ATP a partir de ADP y fosfato. Hemos purificado y cristalizado a la ATP sintasa de *Paracoccus denitrificans*, esta enzima es prácticamente unidireccional hacia el sentido de la síntesis de ATP, la inhibición de su actividad de hidrólisis de ATP está mediada por la subunidad ζ exclusiva de la ATP sintasa del grupo de las α -proteobacterias². Las características mecánicas deducidas a partir de esta máquina bacteriana, mediante cristalografía de rayos-X, se aplican a motores moleculares similares encontrados en todos los seres vivos. En trabajos posteriores, se analizará estructuralmente la ATP sintasa con mutaciones en la subunidad α presentes en pacientes con enfermedades degenerativas.

Por otro lado, también hemos logrado resolver la estructura del dominio ‘tallo’ de la cadena pesada de la dineína citoplásmica humana (dineína), mediante la técnica con la que fueron galardonados con el Premio Nobel en Química 2017, la criomicroscopía electrónica. La dineína es un motor molecular que utiliza ATP para transportar una gran variedad de cargamentos, en un rango de peso que va de proteínas sencillas hasta organillos completos. En este trabajo, describimos cómo es que los

adaptadores de cargamento BICDR1 y HOOK3 independientemente, unen a dos dineínas con su cofactor, la dinactina. Previamente, se había observado que el adaptador BICD2 une a una sola dineína, sin embargo, este complejo posee la mitad de la fuerza y velocidad comparado a los adaptadores que unen dos dineínas. En conclusión, se demostró que la dinactina actúa como un andamio natural que puede unir una o dos dineínas muy cercanas entre sí. Este arreglo de dos dineínas por una dinactina resulta en un complejo que se mueve más rápido y produce una mayor fuerza comparados con un complejo que presenta una sola dineína. Proponemos un mecanismo en el cual, el cargamento modula cuántas dineínas se unan al complejo, basado en la identidad del adaptador de cargamento.

Semblanza

El Dr. Edgar Morales Ríos es biólogo de formación por la UNAM, también por la UNAM es Doctor en ciencias bioquímicas. Realizó un Posdoctorado de 3 años en el laboratorio del Prof. Sir John E Walker (Premio Nobel de Química, 1997) en el Mitochondrial Biology Unit, en la ciudad de Cambridge, Reino Unido. Posteriormente, en esta misma ciudad, fue contratado por el Dr. Andrew P Carter del Laboratory of Molecular Biology, por un periodo de un año, donde obtuvo la ratificación como ‘Talento Excepcional’ por la Royal Society del Reino Unido en 2016. Fue galardonado con el premio de investigación en biomedicina Rubén Lisker en su edición 2017. Pertenece al sistema nacional de investigadores nivel I. Desde Julio de 2016 a la fecha labora como investigador titular en el departamento de bioquímica del CINVESTAV, Zacatenco.

“Moléculas que funcionan como motores lineales artificiales”

Dr. Jorge Tiburcio, CINVESTAV-CDMX.

Resumen

The ability to control the formation and breaking of mechanical bonds in supramolecular complexes, while simultaneously affecting its stability, allows to influence the direction of molecular motions. In this lecture, we will show our results on the self-assembly of interwoven molecules by using an electrostatically assisted approach, their transformation into metastable interlocked species by the application of a chemical stimulus and finally, their unidirectional dissociation.

Semblanza

Jorge Tiburcio obtuvo la Licenciatura en Química y el Doctorado en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional Autónoma de México. Posteriormente realizó una estancia postdoctoral en química supramolecular en la Universidad de Windsor en Canadá. Desde el 2005 es Investigador en el Departamento de Química del Cinvestav. Ha publicado alrededor de 40 artículos de investigación en algunas de las revistas más importantes en el área química; sus trabajos han recibido más de 650 citas. Ha dirigido tesis doctorales (4), de maestría (1) y licenciatura (6). En el año 2000 recibió el Government of Canada Award y en 2010 el Pacificchem Young Scholar Award. Ha impartido conferencias por invitación en diversas instituciones de México, Estados Unidos y Canadá. Es árbitro regular de diversas revistas de la American Chemical Society y la Royal Society of Chemistry. Desde el 2016 es miembro del comité editorial de la revista Supramolecular Chemistry. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores, nivel II. Sus temas de investigación son: máquinas moleculares, reconocimiento molecular, auto-ensamble, materiales funcionales, moléculas con enlaces mecánicos (rotaxanos y catenanos).

“EXPERIENCIAS DE VINCULACIÓN UNIVERSIDAD -INDUSTRIA”

Viernes 5 de octubre, 14:30-17:00

Sala Circular

Coordinadores: Dr. Carlos Rius Alonso, Facultad de Química, UNAM y el Dr. Joaquín Palacios Alquisira Facultad de Química, UNAM.

Conferencias:

“Experiencias de Vinculación Universidad-Industria. Caso Cinvestav”

M. en C. Luis Antonio Carreño Sánchez, Subdirector de Vinculación Tecnológica, CINVESTAV

Resumen

Se hablará del llamado sistema de innovación, así como de sus implicaciones en el desarrollo de actividades de transferencia de tecnología, haciendo hincapié en las experiencias que ha tenido el Cinvestav en estos temas.

Semblanza

Experto en Propiedad Intelectual (PI) y en el uso de ésta como parte de la estrategia de comercialización y transferencia de tecnología.

Actualmente es Subdirector de Vinculación Tecnológica del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Cinvestav), donde ha implementado la estrategia de protección y gestión de derechos de PI, así como los procesos de transferencia y uso de tales derechos.

Químico Farmacéutico Biólogo egresado de la UNAM, Maestro en Ciencias por el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Cinvestav) con la especialidad en Genética y Biología Molecular y Maestro en Ciencias por la Universidad de Austin, Texas y el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) con la especialidad en Comercialización de Ciencia y Tecnología.

Ha trabajado en líneas de investigación en las áreas de parasitología y bacteriología, especialmente en el estudio de los mecanismos de evasión de la respuesta inmune por agentes patógenos y en el diseño de vacunas mediante ingeniería genética, donde ha publicado algunos artículos de carácter científico.

Ha obtenido reconocimientos a nivel nacional tales como el premio Bioquímica de la Asociación de Bioquímica Clínica y el Gustavo Baz Prada de la UNAM. Por su trabajo en la gestión de derechos en propiedad intelectual en el Cinvestav,

recientemente obtuvo el premio a la innovación 2017 otorgado por Clarivate Analytics y Conacyt por la producción de activos intangibles, principalmente patentes, en las áreas de Salud y de Desarrollo Tecnológico.

Su formación en PI y en la estrategia de protección de tecnología aplicada a los negocios, la ha obtenido a lo largo de 20 años de trabajo en la práctica privada y en la oficina mexicana de patentes (IMPI) donde fue examinador de patentes,

Jefe de Departamento del área de Biotecnología, así como Subdirector y coordinador general del área de examen de fondo de patentes, siendo uno de los responsables de la implementación de los criterios técnico-legales que actualmente se utilizan en México para el otorgamiento de patentes.

A nivel internacional ha obtenido capacitación y realizado estancias en la Oficina Europea de Patentes (EPO), en la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América (USPTO), en la Oficina Japonesa de Patentes (JPO), en el Instituto Tecnológico de Osaka Japón (OIT), en

la Organización Europea para la Investigación Nuclear (CERN), en el Programa de Cooperación de Singapur y en la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (OMPI) de la cual también ha sido consultor. Ha realizado múltiples ponencias sobre patentes, PI y transferencia de tecnología en la República Mexicana, principalmente en Centros de Investigación y Empresas, ha participado como ponente en cursos sobre PI en México y en otros países en el área de Patentes organizados por la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (OMPI), la Secretaría de Integración Económica Centroamericana (SIECA) y el Servicio Autónomo de la Propiedad Intelectual de Venezuela (SAPI), y ha sido organizador, coordinador y ponente de cursos sobre el sistema de PI Mexicano para el Gobierno de Japón en México junto con la Secretaría de Relaciones Exteriores (SRE) y el IMPI.

Ha realizado múltiples asesorías sobre estrategias de PI e implementación de procedimientos de protección de tecnología enfocados a negocios, inventores independientes, empresas nacionales e investigadores de Centros de Investigación Nacionales y Extranjeros, donde incluso ha implementado procedimientos efectivos de gestión y estrategia de PI en dichas organizaciones.

Ha sido invitado a formar parte de Comités Evaluadores de proyectos tecnológicos y nuevos negocios, tales como el comité evaluador del Centro de Incubación de Empresas de Base Tecnológica del I.P.N. (CIEBT), del Instituto de Ciencia y Tecnología del D.F. y del Premio Universidad-Empresa de la ANUIES y la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS).

Es asesor en asuntos de PI de diversas organizaciones y empresas nacionales.

“El puente faltante entre la academia y la industria mexicanas”

Dr. Fernando Cortés Guzmán, Instituto de Química, UNAM.

Resumen

Durante los últimos años las universidades y varias instancias de gobierno han explorado diversos mecanismos para impulsar la innovación y la vinculación con la industria. El éxito de estas iniciativas depende de varios factores que se discutirán durante la conferencia.

Semblanza

El Dr. Cortés Guzmán realizó los estudios de licenciatura en Química en la Facultad de Química de la UNAM. El posgrado lo llevó a cabo también en la UNAM. La Maestría en Ciencias Químicas (Química Orgánica) la hizo bajo la tutela del Dr. Luis Ángel Maldonado Graniel y el Doctorado en Ciencias Químicas en el grupo del Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo. Realizó una estancia posdoctoral en la Universidad McMaster (Ontario, Canadá) con el Prof. Richard F. W. Bader. A su regreso, el Dr. Cortés trabajó en la Facultad de Química de la UNAM como Profesor Asociado C de tiempo completo dentro del departamento de Química Orgánica. Cinco años después se integró al departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la UNAM donde actualmente es Investigador Titular B definitivo.

Es autor de 58 artículos en revistas internacionales, cuatro capítulos de libros de la editorial Wiley-VCH y un libro en el Fondo de Cultura Económica sobre Química Computacional. Sus trabajos cuentan con más de mil cien citas. Su artículo “Complementarity of QAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes” en el *Coordination Chemistry Reviews (CCR)*, ha sido reconocido dentro del “top 25 most cited articles from CCR”. Ha dirigido 14 alumnos de licenciatura, 9 de maestría y dos de doctorado.

La investigación que realiza el Dr. Cortés se encuentra dentro del área de la química computacional utilizando la densidad electrónica como elemento principal de los estudios. Su línea de investigación se enfoca al “Estudio de la evolución de las interacciones específicas a lo largo de un proceso químico, tanto en estado basal como excitado, utilizando las propiedades locales e integradas de campos escalares con el fin de entender y predecir la reactividad y el reconocimiento molecular.

“Experiencia de Vinculación Universidad Industria”

Dr. José Manuel Francisco Lara Ochoa, Instituto de Química, UNAM.

Resumen

Analizar qué elementos son importantes para lograr que el Conocimiento Industrial desarrollado en las Universidades y Politécnicos se apliquen en la Industria Nacional y que las necesidades de estos últimos se busquen resolver en las Unidades Académicas en una simbiosis que facilite el desarrollo industrial en México

Semblanza

Mi interés está centrado en el Desarrollo de Procesos de Síntesis Orgánica para generar en México una Industria de desarrollos de Farmoquímicos, base de la Industria Farmacéutica Mexicana

“Retos de la vinculación en la Facultad de Ingeniería, UNAM”

M. en I. Gerardo Ruiz Solorio, Coordinador de Vinculación Productiva y Social, Facultad de Ingeniería, UNAM.

Resumen

La Coordinación de Vinculación Productiva y Social se crea en el 2007 con el fin de atender las relaciones interinstitucionales que tiene la Facultad de Ingeniería tanto en el ámbito académico, productivo, social y gremial. Para ello la Coordinación está estructurada en:

- Coordinación de Comunicación
- Revista de Ingeniería Investigación y Tecnología
- Vinculación académica, productiva, gremial y social

El área de vinculación se encarga de fortalecer los lazos de la Facultad de Ingeniería con las diversas dependencias de la UNAM, así como con las instituciones educativas, el sector privado y público de México y del extranjero. La Facultad de Ingeniería debe enfrentar un conjunto de retos para su desarrollo. Para identificarlos se requirió de una evaluación de su situación interna, así como el entorno universitario, nacional e internacional en el que está inmersa.

Consolidar las relaciones con el sector académico, productivo y social, así como el liderazgo del trabajo académico y de investigación de la Facultad de Ingeniería dentro y fuera de la UNAM, fortaleciendo la formación de profesionales en ingeniería a nivel licenciatura y posgrado que respondan a las necesidades de la sociedad.

Impulsar la vinculación académica, gremial y con el sector productivo para fortalecer la formación integral de estudiantes de licenciatura y posgrado, además de participar en la solución de las problemáticas prioritarias nacionales. La difusión oportuna y sistemática del quehacer institucional será preponderante en el fortalecimiento de su imagen y de su proyección nacional e internacional.

La vinculación es un factor importante para cualquier institución educativa, dado que la gran diversidad de vinculación, que vas desde que

un estudiante realiza el servicio social, hasta que se hace un desarrollo tecnológico o de investigación.

Semblanza

Ingeniero civil por la Facultad de Ingeniería de la UNAM (2005). Obtuvo la maestría en Hidráulica por la Facultad de Ingeniería de la UNAM (2015) y se encuentra realizando los estudios de Doctorado en Hidráulica en la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Estancias de Investigación en: Universidad de Delf, Holanda (2008); International Exchange Center of Yangling Agricultural High-Tech Demonstrate Zone, Shaanxi, China (2011), Swiss Federal Institute of Aquatic Research and Technology, Suiza (2012).

Desde 2009, y en forma ininterrumpida ha sido docente en la Facultad de Ingeniería, en la que ha impartido diversas asignaturas en la división académica de Ingenierías Civil y Geomática. Ha participado también como profesor invitado a impartir cursos y conferencias en diversas entidades de la UNAM, así como a profesionales de la ingeniería en diversas instituciones del sector público.

Ha participado en diversos proyectos entre los que destacan: Asesoría para la optimización y adecuación del vertedor de demasías de los proyectos hidroeléctricos “El Cajón” en Nayarit, “La Parota” en Guerrero, “La Yesca” en Jalisco-Nayarit, para la Comisión Federal de Electricidad; Asesoría para la optimización y adecuación del vertedor de demasías de los proyectos hidroeléctricos “Luis Donaldo Colosio, Huites en Sinaloa, para la Comisión Nacional del Agua; Programa Universitario del Agua, PUMAGUA en la UNAM; Medición de niveles estáticos y dinámicos de 225 pozos y disponibilidad del agua en la Ciudad de México para el Sistema de Aguas de la Ciudad de México; Estudios en modelos físicos del cárcamo de bombeo “El Caracol” y de las estructuras de captación al Túnel del Emisor Oriente y funcionamiento hidráulico de la Lumbreira 5, localizados en Ecatepec, Estado de México, para la Comisión Nacional del Agua.

Dentro de su labor editorial, es el editor de la revista “Ingeniería Investigación y Tecnología” de la Facultad de Ingeniería de la UNAM a partir del 2016. Es miembro de reconocidas asociaciones como son Colegio de Ingenieros Civiles de México, Asociación Mexicana de Hidráulica, y la International Association for Hydro-Environment Engineering and Research.

En la UNAM ha ocupado cargos de jefe del Laboratorio de Hidráulica en la División de Ingenierías Civil y Geomática (2015-2016) y actualmente es el Coordinador de Vinculación Productiva y Social de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

El Dr. Joaquín Palacios-Alquisira

Semblanza

El Dr. Palacios hizo estudios de doctorado en Akron University y de posdoctorado en el Macromolecular Institute de Michigan, de maestría y licenciatura en la Facultad de Química UNAM. Es Profesor de Físico-química Macromolecular en los programas de posgrado en: Química, Ciencia e Ingeniería de Materiales, de Ingeniería Química y de Ciencias Médicas y Odontológicas de la UNAM.

Miembro del SNI- Área II. Ha formado a 7 Profesores investigadores que trabajan de manera independiente en Universidades de Latino América, como en Uruguay y Colombia. Ha impartido cursos de Polímeros en las Universidades de Concepción, Chile, U del Salvador, Centro América, 31 Cursos para Profesores de Licenciatura y Bachillerato. Diseñó el Modelo Didáctico Octachem, para la identificación de grupos funcionales comunes en Ciencia de Polímeros. Es asesor científico del Museo de las Ciencias Universum, en ese grupo de trabajo diseñaron la Sala de Química.

En proyecto auspiciado por la SQM, en grupo colaborativo, diseñaron la Tabla Periódica Monumental, única en el mundo porque incluye en su estructura el concepto tridimensional.

Recibió reconocimiento de CANACINTRA y de la SQM por su labor de vinculación Universidad-Industria.

Ha publicado en 73 artículos de investigación en polímeros. Diseñó un proceso que emplea microondas MW, para activar polimerizaciones en emulsión y solución. Patentó un proceso para preparar poli(ésteres) a bajas temperaturas.

El Dr. Palacios es Miembro Fundador de la Sociedad Polimérica de México, de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas. Es socio de la American Chemical Society y de la Sociedad Química de México.

Dr. Carlos Antonio Rius Alonso

Semblanza

Químico por la Facultad de Química, UNAM. Doctorado por la Universidad de Londres. Tiene experiencia industrial en el campo de síntesis y procesamiento de polímeros, síntesis química. Actualmente es profesor de Tiempo Completo en la Facultad de Química de la UNAM sus campos principales son: modelación molecular, informática, síntesis de compuestos con actividad biológica, desarrollo de tecnologías aplicadas. Ha dado: 170 cursos a nivel universitario, tiene 55 trabajos en revistas, y 118 trabajos en congresos, cuenta con 22 desarrollos tecnológicos, y ha impartido 66 conferencias por invitación. Es Vicepresidente de la Sección Valle de México de la SQM y miembro del Comité Ejecutivo de la Organización Internacional de las Ciencias Químicas para el Desarrollo (IOCD)

12 DE NOVIEMBRE, 2018

EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOPARTICULAS

DR. NÉSTOR MENDOZA MUÑOZ

Cuota de recuperación
No socios: \$200.00
Socios: sin costo

WWW.SQCM.ORG.MX
WWW.SQM.ORG.MX

WEBINARS Sintoquim
Sintoquim-SQM CIENCIA Y CONCIENCIA

"MICROESFERAS SMALL SPHERES - BIG IMPACT. PARTICULAS DE TAMAÑO MICRÓN PARA MEJORAR EL ASPECTO Y SENSORIAL EN FORMULACIONES DE MAQUILLAJE Y COLOR"

Q.F.B. Melody Yazmin Salgado Durán
Ventas y desarrollo de Negocios en Industrias Sintoquim



11 de diciembre
Actividad sin costo, registro online
Más información
<https://www.sintoquim.com.mx/>
www.sqm.org.mx

CURSOS*

*Todos los cursos tienen un costo de recuperación.

Socios SQM 2018: Sin costo, registro previo.

No socios SQM:

Antes del 28 de septiembre: \$250.00 M.N.

Después del 28 de septiembre y durante los congresos: \$400.00 M.N.

CURSO 1

"ESTADO ACTUAL Y FUTURAS TENDENCIAS EN SISTEMAS EMULSIONADOS"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 101

Imparten: Dr. David Quintanar Guerrero, FES-C, UNAM. y Dr. Néstor Mendoza Muñoz, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima.

CURSO 2

"CURSO PRÁCTICO DE CALORIMETRÍA POR COMBUSTIÓN"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 102

Imparte: I.Q. José Antonio Valencia Bravo, EQUIPAR.

CURSO 3

"ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN Y EXACTITUD DE MASAS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES EN IDENTIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 103

Imparte: M. en C. Miguel Ángel Sánchez Aguilar, Gerente Técnico en Falcón División Analítica.

CURSO 4

"ESTRATEGIAS INNOVADORAS PARA LA PRÁCTICA DOCENTE EN QUÍMICA"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 104

Imparten: Dra. Claudia Erika Morales Hernández, y M. E. Guillermo Caballero Tinajero, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.

CURSO 5

"GRUPOS DE ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LECCIONES. NUEVAS TENDENCIAS EN EL PAPEL DEL DOCENTE EN LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS Y LAS MATEMÁTICAS EN LA ADOPCIÓN DE LAS METODOLOGÍAS AST-STEAM"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 203

Imparten: M. en C. Rosa María Catalá Rodes y Lic. Iñigo Prieto Beguiristáin, Colegio Madrid, A.C.

CURSO 6

"SCIFINDER-N: ACELERA TU PROCESO DE BÚSQUEDA DE INFORMACIÓN CIENTÍFICA CON EL NUEVO PRODUCTO DE LA FAMILIA SCIFINDER"

2 de octubre de 13:30 a 18:30, Salón: 203

Imparte: Dr. Alfonso González Montiel, CAS - Una división de la ACS.

CURSO 1

ESTADO ACTUAL Y FUTURAS TENDENCIAS EN SISTEMAS EMULSIONADOS

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 101

Imparten:

Dr. David Quintanar Guerrero, FES-C, UNAM.

Dr. Néstor Mendoza Muñoz, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima.

Objetivo:

Difusión de la técnica de espectrometría de masas de alta resolución como una herramienta en la elucidación de estructuras químicas y confirmación de composición elemental de compuestos orgánicos.

Resumen:

Las emulsiones son sistemas dispersos binarios constituidos al menos dos líquidos inmiscibles entre sí, en términos termodinámicos las emulsiones convencionales son sistemas inestables que tienden a la separación, sin embargo, conociendo los fenómenos de inestabilidad es posible formular emulsiones cinéticamente estables que duren al menos el tiempo que se requiere en anaquel o en el proceso. En este curso se abordan los aspectos generales de las emulsiones desde los principios fisicoquímicos que rigen la formación y rompimiento, como los fenómenos de inestabilidad que ocurren previo a la separación de fases. Por otra parte, se exploran los avances en el diseño de tensoactivos haciendo énfasis en áreas como agroquímicos, recuperación de aceites, tensoactivos de fuentes naturales, etc. Finalmente, el curso culmina con el abordaje de sistemas emulsionados novedosos como lo son las emulsiones "Pickering" o halo y las micro/nanoemulsiones, sistemas que están tomando relevancia principalmente en el área farmacéutica y cosmética.

Temario Emulsiones

1. Generalidades.
2. Fenómenos de inestabilidad en emulsiones
3. Escalas predictivas para determinar la estabilidad de una emulsión.
4. Avances en tensoactivos.
5. Emulsiones "Pickering".
6. Micro y nanoemulsiones.

Más de los expertos:

Dr. David Quintanar Guerrero : Ingresó a la

FES-Cuautitlán en 1987, en donde actualmente labora como profesor de Carrera Titular "C" de tiempo completo definitivo (PRIDE D). Es egresado de esta Facultad, obtuvo el grado de Q.F.B. Realizó estudios de doctorado (mención Muy Bien) de 1994 a 1997 en las Universidades de Ginebra, Suiza y Claude Bernard, Francia. Es miembro de diferentes asociaciones científicas destacando la Controlled Release Society, siendo miembro fundador del capítulo local, la Sociedad de Químicos Cosmetólogos (actualmente presidente), la cual le otorgó el primer lugar en el Concurso Nacional de Desarrollo Químico Cosmético en 1991. En 1998 recibió el premio a la mejor tesis de doctorado, otorgado por la Asociación Pharmapeptides, Francia. Obtuvo el premio estatal de ciencia y tecnología 2008 otorgado (COMECYT), el premio CANIFARMA VETERINARIO 2011, CANIFARMA HUMANO 2013 y 2° lugar en el 2015, premio ALEJANDRIA 2012 y 2° lugar (2014) y primer lugar (2015) premio al patentamiento e innovación CID (UNAM), entre otras distinciones. Su productividad científica ha sido sostenida y reconocida a nivel nacional e internacional. A la fecha, cuenta con 17 patentes de desarrollos tecnológicos para las industrias farmacéutica, veterinaria, alimentaria. Cuenta con 150 publicaciones de las cuales 93 son artículos científicos internacionales con arbitraje con más de 2500 referencias por otros autores, estando entre los 5 más referenciados en la UNAM en el área de innovación y tecnología (índice $h=24$), 82 tesis de licenciatura, 17 de maestría, 10 de doctorado y 3 a nivel técnico, 6 capítulos de libros y uno editado, 333 presentaciones en congresos nacionales e internacionales. Ha dirigido y concluido 82 tesis de licenciatura, 17 de maestría, 10 de doctorado, varios de los egresados son investigadores independientes en diferentes universidades del país. Ha recibido apoyo de diferentes programas destacando PAPIME, PAPIIT, CONACYT, PIAPI. etc. Pertenece al SNI (nivel III).

CURSO 2

CURSO PRÁCTICO DE CALORIMETRÍA POR COMBUSTIÓN

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 102

Imparte: I.Q. José Antonio Valencia Bravo, EQUIPAR.

Objetivos:

*Determinar el poder calorífico de muestras sólidas y líquidas en un calorímetro por combustión de la marca Parr Instrument Company.

* Analizar los datos arrojados por el equipo de combustión y comparar con los cálculos teóricos.

Resumen:

A lo largo de este curso se expondrá al participante la importancia de la obtención del poder calorífico en muestras sólidas y líquidas, partiendo de conceptos básicos en el estudio de calorimetría por combustión que involucra las leyes termodinámicas. En la segunda parte se hace énfasis en aplicaciones de interés actual específicamente en el estudio de combustibles alternos y su comparación con los combustibles tradicionales, esto llevará a la parte experimental donde se utilizarán dos equipos de calorimetría de combustión. El congresista podrá llevar sus muestras para realizar la combustión.

Requisitos:

Cada asistente deberá llevar Laptop.

Más del experto:

Es egresado de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. "Preparación y análisis conformacional de ésteres" Cinvestav – IPN (Nov- 2013) Bajo la supervisión del Dr. Armando Ariza Castolo. Posteriormente se incorporó como especialista de producto en Aureus soluciones en el área de resonancia magnética nuclear y microreactores de flujo continuo. Desde el 2015 labora como gerente de producto en Equipar SA de CV, dedicado a sistemas de reacción a alta presión, termorregulación y calorimetría. Ha impartido cursos, talleres y seminarios en dependencias como: IMP, UNAM, BUAP, UAM, IPN, UV, entre otras.

CURSO 3

"ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN Y EXACTITUD DE MASAS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES EN IDENTIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS"

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 103

Imparte:

M. en C. Miguel Ángel Sánchez Aguilar, Gerente Técnico en Falcón División Analítica

Objetivos:

Difusión de la técnica de espectrometría de masas de alta resolución como una herramienta en la elucidación de estructuras químicas y confirmación de composición elemental de compuestos orgánicos.

Resumen

Dentro de este curso se presentarán los principios básicos de espectrometría de masas:

Analizadores de masas Q, ITQ, QQQ y OT.

Cromatografía de líquidos HPLC, HPIC y uHPLC.

Fuentes de ionización a presión atmosférica (ESI, APCI, APPI y APICG).

Monitoreo Completo de masas Full Scan.

Monitoreo de Ion Seleccionado SIM.

Monitoreo Completo en Masas/ Masas MS/MS.

Ionización y fragmentación en la fuente MS/MS ion source.

Fragmentación por Disociación por Colisión Inducida (CID).

Fragmentación por Disociación por Colisión de Alta energía (HCD).

Fragmentación por Disociación por Electro Transferencia (ETD).

Calibración Externa e Interna de Masas.

Mapa de Iones MS.

Mapa de Iones MSn n=2-10.

Bases de datos de estructuras y fragmentos

Aplicaciones:

Identificación de productos naturales usando base de datos.

Análisis de Biofarmacos:

Perfil de Componentes Principales.

Identificación de Estructura de Novo.

Más del experto:

Químico Farmacobiólogo por la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Grado de Maestro en Ciencias Químico Biológicas de Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN.

Cursos:

HPLC en Centro de Capacitación Hewlett-Packard, Ciudad de México, MX.

HPLC, UPLC y LCMS en Waters Training center, Milford Massachusetts, EUA.

Determinación de Plaguicidas en muestras Ambientales y de Alimentos con GCMSMS en Thermo Fisher Scientific Factory Austin Texas EUA.

Análisis de Alta Sensibilidad de Fármacos y Metabolitos en plasma LCMS Triple Cuadrupolo en Thermo Fisher Scientific Factory San Jose California EUA.

Aplicaciones de HPLC y uHPLC según US Pharmacopea en Thermo Fisher Scientific Training Institute West Palm Beach Florida EUA.

Aplicaciones de Orbitrap en Thermo Fisher Scientific Training Institute West Palm Beach Florida EUA.

Aplicaciones de Cromatografía Iónica ICS Dionex Georgia World Congress Center Atlanta Georgia. EUA
Introducción en Proteómica aplicación en LCMS HRAM Orbitrap Instituto de Biotecnología UNAM Cuernavaca Morelos MX.

Análisis Cualitativo de Drogas de Abuso con LCMS Iontrap en el Laboratorio del Organismos de Investigación Judicial en San Jose, Costa Rica.

Aplicación de Tamiz NeoNatal con Thermo Scientific Triple Qua en El Complejo Hospitalario Dr. Arnulfo Arias Madrid en Panamá.

Aplicaciones Ambientales y de Alimentos Espectrómetro de masas Triple Cuadrupolos Thermo Fisher Scientific Ciudad de Mexico. MX.

Actualización en aplicaciones de LCMS de Thermo Scientific, University Center Chicago Illinois. EUA
Actualmente: Gerente Nacional de Soporte Técnico en Falcón y Responsable de grupo de aplicaciones de HPLC y Líquidos Masas para Thermo Scientific en México.

CURSO 4

“ESTRATEGIAS INNOVADORAS PARA LA PRÁCTICA DOCENTE EN QUÍMICA”

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 104

Imparten:

Dra. Claudia Erika Morales Hernández, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.

M. E. Guillermo Caballero Tinajero, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.

Objetivo:

Desarrollar, en el docente de Química y sus áreas afines, habilidades para aplicar procedimientos sobre el uso de recursos digitales innovadores. Lo anterior, para promover entre los estudiantes una cultura de trabajo basada en el uso de las nuevas tecnologías que transforman y contribuyen el acontecer diario y su contexto a partir del trabajo realizado en el aula.

Requisitos: Cada asistente deberá llevar Laptop.

Resumen:

La Química es una disciplina cuyos modelos y fundamentos requieren de imaginación para que el estudiante comprenda conceptos abstractos, por lo que el uso de las TIC, inyecta dinamismo, impulsa una mejora en la comprensión de los conceptos y genera vínculos entre estudiantes y docentes. Hoy en día, las herramientas virtuales sirven para distribuir materiales educativos en formato digital y acceder a ellos, para realizar debates y discusiones en línea sobre aspectos del programa de la asignatura, para integrar contenidos relevantes o para posibilitar la participación de expertos o profesionales externos en los debates o conferencias, además son útiles para la realización de material didáctico, simulaciones y asesorías asincrónicas, desde cualquier dispositivo electrónico. El docente de hoy debe estar a la vanguardia de nuevas herramientas que le permitan generar el aprendizaje en los estudiantes.

Temática:

1. Virtualización y la práctica docente.
2. Herramientas virtuales en la enseñanza de la Química.
3. Planeación de clase innovadora, en base a una estrategia virtual.

Más de los expertos:

Dra. Claudia Erika Morales Hernández, Químico Far-

macéutico Biólogo por la Universidad de Guanajuato. Maestría y Doctorado en Ciencias (Biología Experimental). Estancia de Investigación en la Instituto de Microbiología por la Universidad de Salamanca, España. Maestría en Educación con enfoque en Innovación Educativa. Profesor de Tiempo Completo en el área de Ciencias Experimentales en la Escuela de Nivel Medio superior de Guanajuato de la Universidad de Guanajuato. Miembro activo del Padrón de Investigadores del Colegio de Nivel Medio Superior de La Universidad de Guanajuato.

M.E. Guillermo Caballero Tinajero, Ingeniero Químico Administrador egresado del Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey con Especialidad en Finanzas y Negocios. Maestría en Educación con enfoque en competencias. Profesor de tiempo completo en el área de Ciencias Experimentales de la Escuela de Nivel Medio Superior de Salvatierra de la Universidad de Guanajuato. Miembro activo del Padrón de Investigadores del Colegio de Nivel Medio Superior de la Universidad de Guanajuato.

CURSO 5

“GRUPOS DE ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LECCIONES. NUEVAS TENDENCIAS EN EL PAPEL DEL DOCENTE EN LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS Y LAS MATEMÁTICAS EN LA ADOPCIÓN DE LAS METODOLOGÍAS AST-STEAM”

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 203

Imparten:

M. en C. Rosa María Catalá Rodes, Colegio Madrid, A.C.

Lic. Iñigo Prieto Beguiristáin, Colegio Madrid, A.C.

Objetivos:

- Establecer objetivos a partir de ideas centrales.
- Planeación de secuencias didácticas. Transformar la enseñanza de contenidos en una enseñanza de ideas

centrales.

- Diseño y aplicación de las metodologías en función de conceptos transversales y prácticas científicas.
- Análisis donde recuperamos las evidencias de la observación.

Requisitos: Cada asistente deberá llevar Laptop.

Resumen:

En este modelo, algunos de los retos a los que nos enfrentamos son: utilizar recursos, métodos, herramientas y modelos pedagógicos apropiados en las fases del proceso con un impacto en el desarrollo de la idea central.

Más de los expertos:

Rosa María Catalá Rodes, Maestra en Ciencias Químicas por la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Naturalizada mexicana, realizó sus estudios de secundaria y bachillerato en el Colegio Madrid, Institución de la que actualmente es directora general. Inició su trabajo académico en el Colegio en 1989, y allí se ha desempeñado como docente y coordinadora del área científica, en la enseñanza experimental y en proyectos de Educación. Es autora y coautora de más de 15 libros de texto para enseñanza de las Ciencias. También ha publicado numerosos artículos en revistas de divulgación científica y de educación y ha participado en congresos y simposios de didáctica de las ciencias para enseñanza básica y media superior. Los temas con los que trabaja hoy en día son la organización curricular vertical en los centros de enseñanza, la formación docente y la importancia de la evaluación en los procesos educativos. Es licenciado en matemáticas por la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) en Barcelona, España, y obtuvo el Diploma de Estudios Avanzados (DEA) en Métodos algebraicos de la Université Pierre et Marie Curie de Paris, Francia. Posee el Certificado de Aptitud Pedagógica (CAP) del Instituto de Ciencias de la Educación de la UPC y ha acreditado una variedad de cursos de actualización docente y didáctica de las matemáticas. También ha cursado estudios en ciencias sociales en el Institut des Hautes Etudes de l'Amérique Latine (IHEAL) de la Université de la Nouvelle Sorbonne de Paris.

De 2004 a 2011 combinó su trabajo en el ámbito de los derechos humanos con el de la docencia, entre Barcelona y México. En 2011, y hasta 2014, colaboró con la Coordinación de Actualización Docente (CAD) de la

Facultad de Química de la UNAM, primero como formador en enseñanza de las matemáticas y, posteriormente, como responsable académico de los programas de matemáticas.

Desde 2014 es profesor de matemáticas de secundaria y preparatoria en el Colegio Madrid, A.C., y ejerce de Coordinador de Didáctica Vertical de Matemáticas, impartiendo asesorías, talleres y cursos sobre formación docente y enseñanza de las ciencias y las matemáticas. Es coautor de varias ponencias y artículos.

CURSO 6

“SCIFINDER-N: ACELERA TU PROCESO DE BÚSQUEDA DE INFORMACIÓN CIENTÍFICA CON EL NUEVO PRODUCTO DE LA FAMILIA SCIFINDER”

2 de octubre de 13:30 a 18:30

Salón: 203

Imparte:

Dr. Alfonso González Montiel, CAS - Una división de la ACS.

Objetivos:

Familiarizar a la audiencia con una nueva plataforma de búsqueda de información científica, que construye sobre el motor de búsqueda más usado en las universidades (SciFinder), pero integra una nueva interfaz y algoritmos de inteligencia artificial para ayudar en las labores de investigación y enseñanza de las ciencias químicas.

Requisitos: Cada asistente deberá llevar Laptop.

Resumen:

El curso se plantea como un taller en dos partes: a) una primera parte en la que se expliquen y demuestren las diferencias de la nueva plataforma con la plataforma anterior (SciFinder) y también se hable sobre algunas características únicas como el análisis retro sintético y b) una segunda parte en la que se lleven a cabo ejemplos específicos que ilustran el poder de búsqueda de la nueva plataforma (sustancias, reacciones, métodos de análisis, búsqueda de estructuras generales (Markush), etc...

Los asistentes al curso tendrán la oportunidad de ac-

ceder a la plataforma y experimentar de primera mano las ventajas de la misma.

Más de los expertos:

El Dr. González-Montiel se ha desempeñado tres años como Gerente Regional para Latinoamérica con CAS (Chemical Abstracts Service), una compañía global líder en servicios de información científica. Tiene una trayectoria profesional de investigación y desarrollo en las áreas de nanomateriales y polímeros. Trabajó dos años como Director de Tecnología para Tekniset de México, una compañía productora de compuestos poliméricos. Cuatro años como Gerente de Desarrollo de Mercados y Director General de Macro-M, una compañía de nueva creación del grupo KUO en el área de nanomateriales y nanotecnología. Cuatro años como Director General del CID (Compañía de I + D del Grupo KUO en México). Seis años como director de I + D en CID, responsable de las áreas de nanocompuestos, procesos de extrusión reactiva y mezclas de polímeros. Tres años como desarrollador avanzado de productos en General Electric Plastics (Selkirk, NY). Dos años como Gerente Técnico de Solvay Polymers trabajando en desarrollo de aplicaciones y servicio técnico en LATAM (México, América Central y el Caribe) y cuatro años como desarrollador de productos para Industrias Resistol (México), uno de ellos trabajando para Monsanto Chemical Company (Springfield, Massachusetts).

El Dr. González tiene un doctorado y maestría en Ing. Química de la Universidad de Texas en Austin, y recibió el título de Ingeniero Químico de la Universidad Iberoamericana.

TALLERES

TALLER 1

"LA IMPORTANCIA DE LA PATENTE EN LA DEFENSA Y EXPLOTACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN"

Miércoles 3 de octubre Salón: 101

Imparte:

Q. Norma Sánchez Huerta, Panamericana de Patentes y Marcas.

Objetivos:

Establecer la importancia de las patentes en la investigación e innovación.

Contenidos:

1. ¿Qué es una Patente?
2. ¿Qué es un Diseño?
3. ¿Qué es un Modelo de utilidad?
4. Sustento legal.
5. Ejemplos.
6. La importancia de estas figuras en la defensa de tus derechos.
7. Recomendaciones para realizar el proceso
8. Preguntas y respuestas

Más de la experta:

Norma Angélica Sánchez Huerta, Licenciada en Química por la Facultad de Química de la UNAM y cuenta con una especialidad en Propiedad Industrial por el Instituto de la Propiedad Intelectual y Derecho de la Competencia (IPIDEC).

Norma cuenta con una amplia experiencia de más de 15 años en el ámbito de la Propiedad Industrial, especializándose en el campo de las Patentes, Modelos de Utilidad y Diseños Industriales tanto en México como en el extranjero.

TALLER 2

"REACTORES DE SÍNTESIS. USO ACADÉMICO E INDUSTRIAL. IDENTIFICACIÓN CON RAMAN"

Jueves 4 de octubre Salón: 101

Imparten:

Dr. Alexander Stadler.

Q.F.B. Patricia Saavedra del Rayo, Anton Paar México S.A. de C.V.

Objetivos:

Mostrar las diferencias entre reactores de microondas automatizados y reactores de calentamiento convencional en vaso cerrado. Utilizando la tecnología RAMAN para identificar los compuestos sintetizados.

Conocimiento previos:

Síntesis Orgánica, Inorgánica, Análisis Químico. Espectrometría.

Resumen:

Aspectos teóricos y prácticos de reactores de síntesis Anton Paar, Aplicaciones de Extracción de productos naturales en los reactores. Visualización de procedimiento. Realizar síntesis en los reactores. Identificación via RAMAN. Identificación de Cafeína y compuestos sintetizados por RAMAN.

Más de los expertos:

Alexander Stadler, studied chemistry at the University of Graz, Austria, where he also obtained his doctoral degree for studies on microwave-accelerated reactions in solution and on solid phase in the group of C. Oliver Kappe. After postdoctoral research work on microwave-assisted transition metal-catalyzed coupling reactions in the group of Mats Larhed at the University of Uppsala, Sweden, he joined Anton Paar GmbH in Graz in 2004. He is currently working in the product competence team for synthesis and extraction.

QFB Patricia Saavedra del Rayo, Más de 20 años de experiencia en Síntesis Orgánica en Compañías Farmacéuticas (Syntex, Roche, Smith Kline Beecham). Especialista de Producto en Síntesis y Análisis y Espectrometría de la empresa Anton Paar por 12 años.

PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS EN CARTEL

CONCURSO NACIONAL DE CARTELES ESTUDIANTILES

NIVEL LICENCIATURA

MIÉRCOLES 3 DE OCTUBRE

Bioquímica (BIOQ)

BIOQ-E2-C Anyelo Castro González, Lidia Patricia Jaramillo Quintero. Determinación del coeficiente de extinción molar de la proteína inactivadora de ribosomas curcina.

Biotecnología (BTEC)

BTEC-E1-C Mariana Ortega, Juan Leyva, Jesús García, Jesús Gutiérrez, José Cortés. Obtención de polihidroxicanoatos a partir de *Pseudomona aeruginosa* empleando aceite de *Persea americana* y *Prunus dulcis*.

BTEC-E2-C Mariana Sánchez Quiterio, Mariana Islas Rodríguez, Sara Chávez Reyes, Carlos Valencia Esquivel. Obtención de etanol por medio de la fermentación de jugos naturales de frutas.

BTEC-E3-C Marco Antonio Ramírez Murrieta, Brian Acosta Muñoz, Giovanni Alva Antonio, Vicente Cortes Fabela, Julio Ortiz Murillo. Producción de Biogás a partir del diseño de un Biorreactor Anaerobio de Laboratorio, para el Tratamiento de desechos Orgánicos de Servicio de Comedor.

BTEC-E4-C José Martín Márquez Villa, Juan Carlos Rodríguez Sierra, Santiago Cadena Rodríguez, Daniel Cerquera García, Nayem Amtanus Chequer, Emanuel Hernández Núñez, José Quinantzin García Maldonado Caracterización molecular de la cianobacteria *Fischerella* sp. en consorcio bacteriano capaz de biodegradar fenantreno por metasecuenciación del gen ARNr 16S.

Catálisis (CATL)

CATL-E1-C Enrique Figueroa, David Corona, Ricardo Guerrero, Sandra González Efecto Cinético Isotópico en la Ruptura de un Modelo del Paraoxón con Guanidina.

CATL-E2-C Ricardo Guerrero, David Corona, Enrique Figueroa, Sandra González. Efecto Isotópico Cinético del Disolvente en la Ruptura Ácido-Base del DPpNPP y Paraoxón con Formamidina.

Educación Química(EDUQ)

EDUQ-E1-C Julieta Salcedo Velasco, Irma Cruz Gavián, Norma Ruth López Santiago Video-tutoriales como herramienta didáctica para la enseñanza de la Química Forense Experimental en la Facultad de Química de la UNAM.

EDUQ-E2-C Janette Fragoso, Irma Gavián, Norma López, Antonio Reyna. Propuesta de manual de protocolos de Química Forense para enseñanza en Química

Electroquímica(ELEQ)

ELEQ-E1-C Paulina Pérez, Carlos González, Jannú Casanova. Desarrollo de una metodología para la fabricación de chips microfluídicos por litografía suave e impresión 3D.

ELEQ-E2-C Oscar Israel Vega López, Dra. Luz María Torres Rodríguez, Dr. Antonio Montes Rojas Elaboración y caracterización de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado

ELEQ-E4-C Luis Martínez, Eduardo Terrazas, Benoit Fouconnier, Concepción Domínguez Uso de electrodos de carbón vítreo modificado con nanopartículas de oro en la determinación de sacarosa mediante capas autoensambladas y enzimas invertasa y glucosa oxidasa.

ELEQ-E5-C Jahaziel Alberto Sánchez Gómez, José Eduardo Terrazas Rodríguez, Benoit Fouconnier, Darío Colorado Garrido. Predicción de curvas de Nyquist en el estudio de capas autoensambladas en un biosensor de sacarosa mediante redes neuronales artificiales.

ELEQ-E6-C Duina Guadalupe Reyes Chan, Jesús David Sáenz López, Víctor Manuel Jesús Moo-Yam, Tezozomoc Pérez López, José Trinidad Pérez Quiroz. Estudio del efecto de la resistividad en el proceso de corrosión de acero de refuerzo embebido en mortero y concreto.

ELEQ-E7-C Juan Carlos Isidro Ramírez Soto, Duina Guadalupe Reyes Chan, Ruth López Alcántara, José Trinidad Pérez Quiroz, Miguel Martínez Madrid. Evaluación electroquímica de la unión soldada disímil en acero inoxidable austenítico y acero al carbono en zona de marea para aplicaciones estructurales.

ELEQ-E8-C José Óscar Vázquez Martínez, Brenda Jocelyn Hernández González, Jessica Lisset Lázaro Bautista, Rafael Gómez Barajas, Tania Atziri Vázquez Rubio, Dra Jazmín del Rocío Soltero Sánchez, M en C Bernardo Gudiño Guzmán, Dr Edgar B Figueroa Ochoa. Determinación de Plomo Cadmio y Zinc presente en tarros de barro con esmalte y sin esmalte del municipio de Tonalá Jalisco.

Fisicoquímica(FISQ)

FISQ-E1-C Jennifer Morga, Perla García, Edgar Moyers, René Ruvalcaba, María Nicolás, Rene Escobedo. Evaluación teórica de la complejación de indolilquinonas con b-ciclodextrina.

FISQ-E2-C, antes FISQ-P1-C Diana López, Javier Gutiérrez, Cecilia Martínez, Marcelo Videá, Luz María Martínez* Estudio de Transiciones de Fase del Sistema Cristalino y Co-amorfo Carvedilol-Simvastatina.

Química Ambiental(QAMB)

QAMB-E1-C Kristal Esmeralda Enríquez Ramos, M.C. María Guadalupe Reyes Navarrete, M.C. Alicia Irene Alvarado de la Peña. Absorción de la hormona sintética Etinilestradiol a partir del desecho del Agave Salmiana.

QAMB-E2-C Jorge Lozano-Montante, Luis Hernández-García, Mario Almada, Carolina Correa, Rene Sanjuan-Galindo. Remoción de Plomo en medio acuoso utilizando celulosa funcionalizada con derivados de Piridinas.

QAMB-E3-C Jorge Luis Palma Jaimes, Claudia Adriana Martínez Reyes, Miguel Magaña Reyes, Salvador Blanco Jiménez, Victor Hugo Páramo Figueroa, Violeta Mugica Álvarez. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles en túneles de la Ciudad de México.

Química Analítica (QANA)

QANA-E1-C Antonio Salazar, Orlando Pizano, Patricia Coral, Diego Vela, Sandra Campos. Determinación de cromo hexavalente en el suelo aledaño a fábrica curtidora en Guadalajara, Jalisco.

Química de Alimentos(QALI)

QALI-E1-C José Luis Miguel-Olivares, Rosalía Meléndez-Pérez, Jonathan Coria-Hernández, José Luis Arjona-Román. Efecto del secado a vacío y vacío asistido con ultrasonido en la pérdida de humedad, color y dureza en cubos de manzana (red delicious).

QALI-E2-C Karina Cruz-Tenjhay, Rosalía Meléndez-Pérez, José Luis Arjona-Román, Jonathan Coria-Hernández. Incorporación de NaCl mediante ósmosis para el control de la cristalización en la congelación de carne de cerdo (*Longissimus thoracis*)

QALI-E3-C Luis Rodrigo López-Figueroa, Jonathan Coria-Hernández, Rosalía Meléndez-Pérez, José Luis Arjona-Román. Permeabilidad al vapor de agua de una película elaborada a partir de criogel de almidón waxy.

QALI-E4-C Sugey E. Herrera de Jesús, María F. López Rodríguez, Carlos Padua Ahumada, Fernanda Sánchez Carmona, Thania Castillo Vásquez, Yissel Tablada Aguilar. Cuantificación de lactobacilos y concentración de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogurt bebible.

Química de Coloides y Superficies(QCYS)

QCYS-E1-C Yulissa Espinoza, Eduardo Terrazas, Benoit Fouconnier, Concepción Barrera, Bianca Vallejos, Leonardo Ortíz. Síntesis y caracterización de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂.

Química de Materiales(QMAT)

QMAT-E1-C Jennyfer Mora, Misael Cruz, Cecilia Salcedo, Patricia Girón. Caracterización mineralógica de cenotes del Estado de Yucatán, México.

QMAT-E2-C Jorge Cazares, Misael Cruz, Margarita Reyes, Sonia Ángeles. Identificación de zeolitas en una toba del Estado de Puebla.

QMAT-E3-C Juan Eduardo Davalos Torres, Blanca Ivonne Vergara Arenas, Leticia Lomas Romero, Guillermo E. Negrón Silva, Deyanira Ángeles Beltrán, Atilano Gutiérrez Carrillo, Diego Pérez Martínez. Síntesis de triazoles de carbohidratos y xantinas catalizados por óxido mixto Cu/Al.

QMAT-E4-C Atemoc Ramírez, John F. Florez, Karina V. Chavez, Edgar Figueroa, Víctor Soto. Modelado del intercambio iónico como paso previo a la síntesis de cúmulos de plata en materiales zeolíticos.

QMAT-E5-C Deyanira Jannete Maqueda Bojorquez, Deyanira Angeles Beltrán, Luis Román Morales Treviño, Guillermo Enrique Negrón Silva. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de hidrotalcitas Mg/Al con nanopartículas de cobre.

QMAT-E6-C Dr. Miguel Ramón Sosa Baz, Br. Suriel Ezequiel Chin Acevedo, Br. Jose Elias Canche Dzib, Dr. Tezozomoc Pérez Lopez. Comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto a 15 años de exposición a 400 y 4000 metros de la línea costera en la ciudad de San Francisco de Campeche.

QMAT-E7-C Dr. Miguel Ramón Sosa Baz, Br. Suriel Ezequiel Chin Acevedo, Br. Brenda Eloísa Farfan Colli, Xochitl Citlali Ponce Garcia, Dr. Tezozomoc Pérez Lopez. Determinación de potencial de los medios de comunicación en el acero de refuerzo embebido en concreto expuesto a la intemperie e inmersión en el agua.

Química de Polímeros(QPOL)

QPOL-E1-C Eduardo Luna-Flores, María C. García-López, Ma. Guadalupe-Sánchez, Perla Elizondo, Rodrigo Chan-Navarro, Nancy Pérez. Estudio del efecto sinérgico de catalizadores en la degradación de polietilentereftalato mediante glicólisis.

QPOL-E2-C Vanessa Vargas Alfaro y José Eduardo Báez García. Ámbar de Simojovel Chiapas: un acercamiento a la naturaleza química de una resina ancestral.

Química de Productos Naturales(QPNT)

QPNT-E1-C Luis Orlando García Juárez, Fernando Rafael Ramos Morales, Rosa Virginia García Rodríguez, Rodrigo Rafael Ramos Hernández, Francisco Emmanuel García Medina, Candelaria Galván Colorado, Ivette Bravo Espinoza, Alberto Sánchez Medina, Ángel Rafael Trigos Landa. Efecto analgésico y anti-inflamatorio de *Randia aculeata* L. var. *aculeata* "crucecillo" en un modelo murino.

QPNT-E2-C Natalia Gracia Gutiérrez, Edith Espejo Ovando, Karen Ulloa Gómez, Moisés Mata García, María del Carmen Vázquez Briones, Daniel Hernández Ramírez. Efecto repelente de un gel con extracto de acuyo (*Piper auritum*) contra las picaduras de *Aedes aegypti*,

QPNT-E3-C Daniela Molina Estrada, Ma. Yolanda Ríos Gómez. Estudio químico de *Rhus aromatica* y su evaluación biológica.

QPNT-E4-C Stephanie Hernández Castro, A. Berenice Aguilar Guadarrama, J. Miriam Bobadilla, María Yolanda Rios Gómez. Purificación, caracterización y evaluación antimicrobiana de saponinas de *Agave applanata*.

QPNT-E5-C Sarai Ramírez González, Erik Alejandro López Herrera, Ma. Guadalupe Hernández Linares, Jesús Sandoval Ramírez, Alan Carrasco Carballo, Maricela Rodríguez Acosta. Optimización y escalamiento del proceso de extracción mediante equipo soxhlet para la obtención de esteroides a partir de *Dioscorea composita*.

QPNT-E6-C Francisco Zavala, Javier Gómez, Arturo Cano-Flores. Análisis químico y determinación de la actividad antifúngica de *Artemisia ludoviciana subsp. mexicana*.

Química de Restauración y Arte(QRYA)

QRYA-E1-C Javier Martínez Saldivar, Dr. Orlando Martínez Zapata, Mtra. Mónica Vargas Ramos, I.Q.I. Víctor Santos Vázques. Identificación de recubrimientos poliméricos de la pintura mural de Monte Albán, Oaxaca.

Química Inorgánica(QINO)

QINO-E1-C Alexis Eduardo López Guerra, Erika Lorena Cedillo Gutiérrez, Lena Ruiz Azuara. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cinc, vanadio y manganeso con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (PDTO).

QINO-E2-C Alejandro Nava-Sierra, Adrián Espinoza-Guillén, Virginia Gómez-Vidales, Lena Ruiz-Azuara. Síntesis y caracterización de compuestos quelatos mixtos de Cu(II) con ligantes tipo (N-N) y (O-O) con potencial actividad antitumoral.

Química Medicinal(QMED)

QMED-E1-C I.F. Cristian Arroyo, Dra. Martha Morales, Q.F.B. Joel Trujillo, Q.F.B. Yolanda Mora. Estudios *in silico* y Síntesis de un Potencial Inhibidor de la Transcriptasa Reversa del VIH-1.

QMED-E2-C Irene Carolina Luna Canales, Flora Adriana Ganem Rondero. Preparación y caracterización de una microemulsión con curcumina para administración transdérmica.

QMED-E3-C Citlalli Guadalupe Gomez-Villa, Jessica Berenice Navarro-Rodriguez, Frida Santos-Lebroc, Ubaldo Siles-Segura, Yissel Tablada. Efecto comparativo de tres detergentes aniónicos comerciales contra *E. coli*.

QMED-E4-C Alejandra Cortes Miranda, Jocelin Hernandez Osorio, Virginia Molina Becerra, Hiosahandy Molina Cervantes, Karina Siles Vargas. Uso de jengibre, moringa y col como alternativa para el tratamiento desinflamatorio para pacientes con esclerosis múltiple, artritis reumatoide e inflamaciones dérmicas.

QMED-E5-C Mónica Alejandra Balderas Orozco, Naira Yudith Arreola Bucio, Daniela García Arteaga, Daniela Reyna Alanis, Diana Laura Silva Rosales, Yissel Tablada Aguilar, Cynthia Enríquez. Propiedades antibacteriales de cuatro aceites esenciales en *Escherichia coli*, *Sthaphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*.

QMED-E6-C Ma. Guadalupe Nava Ocampo, Mario Fernández Zertuche. Síntesis de Análogos de GABA con Estructura de Triazol.

QMED-E7-C Nahieli Preciado, Dra. Luz María Martínez Calderón, Dr. Marcelo Videá, Jorge Cruz Estudio del Efecto del pH en la Solubilidad Máxima de Fármacos Coamorfos Disueltos en Medios que Simulen el Tracto Digestivo.

QMED-E8-C Nayeli Flores, Nayeli Flores, Rogelio Jimenez, Oscar Rodas. Síntesis de benzamidas derivadas de eugenol y evaluación de su actividad antibacteriana.

QMED-E9-C Luis Alberto Guzman, Rogelio Jiménez, Blanca Estela García. Síntesis de bencimidazoles sustituidos y evaluación de su potencial actividad citotóxica contra líneas derivadas de cáncer.

QMED-E10-C Luis Melgoza, Juan Francisco Palacios Espinosa, Julia Jimena Falcón Gerónimo, Ignacio González Sánchez, Olivia Soria Arteché, Jaime Pérez Villanueva. Síntesis y evaluación biológica de híbridos de cumarina y derivados de ácido cinámico.

Química Orgánica(QORG)

QORG-E1-C Karen Cortés, Dr. Jaime Escalante, M. en C. Jonathan Valdez. Estudio cinético de la dimerización tipo Diels-Alder del 3-(3-metoxi-2-oxoprop-1-en-2-il)-1H-indol-1-carboxilato de *tert*-butilo en ausencia de disolvente.

QORG-E2-C Erika M. Cortés Román, Carolina Silva Cuevas, J. Armando Luján-Montelongo. Diseño y síntesis de bloques de construcción nitrílicos derivados del acervo de quiralidad.

QORG-E3-C Galicia Flores Beatriz Abigail, Dr. Carlos Antonio Rius Alonso, M. en C. Martha Yolanda González Quezada. Síntesis de beta-aminoalcoholes derivados del Oseltamivir con posible actividad antiviral.

QORG-E4-C Francisca Johana Aguilar Costilla, Elisa Leyva, Silvia Elena Loredó Carrillo. Síntesis de azidas aromáticas por S_NAr empleando un catalizador de transferencia de fase.

QORG-E5-C Carlos Antonio Rius Alonso, Kevin Daniel Zarza Becerra, Martha Yolanda González Quezada. Síntesis de 2,4,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina como precursores de polímeros con posible actividad fotovoltaica.

QORG-E6-C Ángel Salazar, Adrián Valle, Armando Luján. Olfeinación basada en sulfonil nitrilos para el acceso a alquenal nitrilos estructuralmente diversos.

QORG-E7-C Rony Alexis Maldonado Carranza, Fabiola N. de la Cruz Durán, Catalina M. Pérez Berumen, César Garcías Morales, Miguel Á. Vázquez Guevara, Erik Díaz Cervantes. Síntesis de Derivados Imidazólicos Asistida por Microondas.

QORG-E8-C María Magdalena Gallegos Salazar, Elisa Leyva, Silvia Elena Loredó Carrillo. Reacción sólido-sólido de anilinas con 5-hidroxi-1,4-naftoquinona.

QORG-E9-C Fabiola Valencia-Villegas, Dr. Luis Ángel Polindara-García, M. en C. Andrés Borja-Miranda. Síntesis de Isoindolinonas mediante un proceso radicalario a partir de aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos.

QORG-E10-C Gemma Flores Constante, Anahí C. Sánchez Chávez, Luis A. Polindara García. Síntesis de 3-pirrolinas a partir de aductos de Ugi y su aplicación en la obtención de 3,4-dihidroxipirrolidinas.

QORG-E11-C Jesús Alberto Rojas Morales, David Antonio Mora Martínez, Ma. Guadalupe Hernández Linares, Maura Cárdenas García, Jesús Sandoval Ramírez, Alan Carrasco Carballo. Síntesis de cetonas α , β -insaturadas esteroideas mediante oxidaciones selectivas.

QORG-E12-C Jesús Alberto Rojas Morales, David Antonio Mora Martínez, Ma. Guadalupe Hernández Linares, Jesús Sandoval Ramírez, Alan Carrasco Carballo, María A. Fernández Herrera. Reacciones de derivatización por epoxidación para separación de mezclas complejas de esteroides.

QORG-E13-C Víctor Manuel López Portilla, Jesús Sandoval Ramírez, Hugo Zamora Torres, María Isabel Martínez García. Síntesis de un nuevo compuesto 22-oxocolestánico con posible actividad anabólica.

QORG-E14-C Víctor Manuel López Portilla, Hugo Zamora Torres, Jesús Sandoval Ramírez, María Isabel Martínez García, Alan Carrasco Carballo. Optimización de la síntesis de la 5 α -hidroxilaxogenina.

QORG-E15-C Sarai Ramírez González, Erik Alejandro López Herrera, Ma. Guadalupe Hernández Linares, María A. Fernández Herrera, Jesús Sandoval Ramírez, Alan Carrasco Carballo. Efecto de un átomo electroattractor sobre la selectividad de esterificaciones esteroideas.

QORG-E16-C Yamili Itzel Gómez Méndez, Ilse Daniela Monroy Nicolás, Ma. Guadalupe Hernández Linares, Jesús Sandoval Ramírez, Alan Carrasco Carballo, Guiee Niza López Castillo, Hector Bernal Mendoza. Síntesis de derivados 6-oxoesteroideas con aplicación biológica.

QORG-E17-C Yamili Itzel Gómez Méndez, Ilse Daniela Monroy Nicolás, María Guadalupe Hernández Linares, Jesús Sandoval Ramírez, Maura Cárdenas García, Alan Carrasco Carballo. Efecto citotóxico de hecogenina y acetato de hecogenina en líneas celulares de cáncer hormona y no-hormona dependiente.

QORG-E18-C Carla Mariana Frías Cisneros, Perla E. García, Edgar Moyers, René Miranda, Inés Nicolás y René Escobedo. Estudio teórico de la complejación de isoperezona con 6-desoxi-6-amino-b-ciclodextrina.

Química Organometálica(QOME)

QOME-E1-C Joseline Ixzel Yreta Rivera, María Guillermina Rivera Martínez. Síntesis y caracterización de compuestos de iridio con ligantes carbeno N- heterocíclicos.

Química Sustentable / Verde(QSUS)

QSUS-E1-C Frida Alejandra Gómez Landaverde, Alejandra Ángeles Roldán, Alan Antonio Castillo Sánchez, Jesús Roberto Garay Morán, Eder Pioquinto Maqueda. Análisis estadístico de las condiciones de reacción en la síntesis del ácido acetilsalicílico asistida por microondas.

QSUS-E2-C José Carlos Velasco Calderón, M. n C. Arturo Antonio García Figueroa, Dr. Jesús Gracia Fardique. Regeneración de aceite lubricante usado.

QSUS-E3-C José Manuel Grano Fernández, Gabriela De Jesús Soltero Reynoso. Evaluación de la oxidación de benzaldehído por algunos principios de la metodología verde.

QSUS-E4-C Hannia Janet López Ángeles, Alejandra Pérez Ángeles, José Roberto Contreras Bárbara, Keops Xeki García Galván, Alberto Aristeo Domínguez, Oscar R. Suarez Castillo, Macaria Hernández Chávez, Rogelio Cuevas García Obtención de biodiesel a partir del aceite de *Ricinus Communis* asistido por microondas.

QSUS-E5-C Guillermina Pérez-Damián, Julio César Botello-Pozos, Adriana Jaramillo-Alcantar, Marina Lucía Morales-Galicia Valoraciones ácido-base de productos comerciales a semi-escala para apoyar el aprendizaje en alumnos de los primeros semestres de licenciaturas del área Química.

Química Teórica y Computacional(QTyC)

QTyC-E1-C Jesús Pérez, Sandy Pacheco, Esther Agacino Estudio teórico de cúmulos metálicos AumPd-nPtl, para $n+m+l \leq 4$ con relación a su composición y actividad catalítica.

QTyC-E2-C José A. Montalvo Ruvalcaba, Perla E. García, Edgar Moyers Montoya, René Miranda Ruvalcaba, María Inés Nicolás, René Gerardo Escobedo González Resumen y evaluación teórica de la energía de que mantienen los complejos derivados de la perezona con la aminociclodextrina.

QTyC-E3-C Yesica García, Adriana Pérez, Romina Castañeda, Victoria Gámez, Annia Galano. Estudio teórico computacional de la actividad antioxidante de una feniletilamina di-sustituida: el ácido 4-(2-aminoe-til)-3-hidroxibenzoico.

QTyC-E4-C Maricarmen Pérez Carrasco, Dr. José Antonio Guevara García, Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante. Diseño y Modelamiento Teórico de Fármacos Antitumorales con base en Péptidos de Vanadio con Respuesta Incrementada a Microondas.



WEBINARS
ACS SOM

ACS
Chemistry for Life®
The American Chemical Society

SECTORES QUÍMICA
DE MÉXICO A.C.
"La química nos une"

«**DETERMINACIÓN
DE DENSIDADES
ELECTRÓNICAS
EXPERIMENTALES
A TRAVÉS DE
DIFRACCIÓN DE
RAYOS X**»



DR. VOJTECH JANCIK

CENTRO CONJUNTO DE
INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE UAEM-UNAM

**14 DE NOVIEMBRE
13 HORAS**

Actividad sin costo
Registro online
WWW.SQM.ORG.MX
[HTTPS://WWW.ACS.ORG/](https://WWW.ACS.ORG/)

PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS PROFESIONALES EN CARTEL

JUEVES 4 DE OCTUBRE, 10:00-12:00

Bioquímica (BIOQ)

BIOQ-P1-C Karla Aidee Aguayo Cerón, Claudia Camelia Calzada Mendoza, Gisela Gutiérrez Iglesias. Estimulación de la sintasa de óxido nítrico y NADPH oxidasa en línea celular monocítica de humano.

BIOQ-P2-C Karla Aidee Aguayo Cerón, Alberto Parra Barrera, María Antonieta Suárez Souto, César Miguel Mejía Barradas, Claudia Camelia Calzada Mendoza, Gisela Gutiérrez Iglesias. El Acetónido de Triamcinolona y Dehidroepiandrosterona combinadas potencian la citotoxicidad en fibroblastos 3T3-L1 y fibroblastos normales.

BIOQ-P3-C Biol. Lucía Cruz, Médico en M.F. Jocelyn Amador, IBT. Christian Soto, M. en C. Imelda Velázquez. Marcadores bioquímicos y fisiológicos de la nutrición del lactante.

BIOQ-P4-C Ma. de Lourdes Pacheco Hernández, Adriana Gijón Hernández. Aislamiento e identificación de los principales metabolitos secundarios extraídos de trichoderma spp. Como potenciales agentes de control biológico de plagas en bosques mexicanos.

Educación Química(EDUQ)

EDUQ-P1-C Q. Eva Florencia Lejarazo Gómez, Dra. Elvira Santos Santos, Ing. Q. Sara Suárez Torres. Obtención de benzamidas de diferentes aminoácidos y utilizando catálisis básicas, efecto del sustituyente α .

EDUQ-P2-C Julio César Botello Pozos, Marina Lucia Morales Galicia y Alin Arizbeth Jiménez Castro. Implementación de recursos educativos en modalidad digital como apoyo para estudiantes de Licenciaturas del área Química, en el tema de cálculos químicos para la preparación de disoluciones.

EDUQ-P3-C Julio César Botello Pozos, Marina Lucia Morales Galicia y Carlos Alberto Huerta Valencia. Infografías, en formato digital, como material didáctico de apoyo para la enseñanza y el aprendizaje de manejo de material y equipo básico de laboratorio y Buenas Prácticas de Laboratorio.

EDUQ-P4-C Marina Lucía Morales Galicia, Marco Antonio Ramos Aguilar, Jessica Berenice Méndez Pérez, Adriana Jaramillo Alcantar, Julio César Botello Pozos. Material didáctico digital de apoyo para la comprensión de los cálculos químicos y la estequiometría. Una propuesta.

EDUQ-P5-C Marina Lucía Morales Galicia, Sonia Rincón Arce, Ana Karen Ramírez Barraza, Julio César Botello Pozos. Recurso educativo en formato digital para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico ácido-base en estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área Química.

EDUQ-P9-C, antes EDUQ-P3-O María de los Ángeles Montiel Montoya. ¿Qué opinan los alumnos de las actividades didácticas lúdicas en jclíc del Programa de Química III?.

EDUQ-P6-C Ivonne Barrera Jiménez. Estrategia de aprendizaje lúdica y eficaz: el crucigrama.

EDUQ-P7-C D.C.G. Blanca Miriam Granados Acosta, M. E. Victoria Oralia Hernández Palacios, QBP María del Rocío Ramírez Salgado, M en F.Q. Graciela Martínez Cruz, M. E. Antonio García Osornio, M.A.C.M. Verónica Piña Morales. Elaboración de material didáctico en formato digital interactivo. Técnicas físicas y químicas para la identificación de compuestos orgánicos.

EDUQ-P8-C M. en C. Jacqueline Rebollo Paz, M. En C. Margarita Clarisaila Crisostomo Reyes. Química experimental sustentable.

EDUQ-P10-C Ivonne Barrera Jiménez, Ma. Cristina Sánchez Martínez, Rodolfo Perea Cantero, José Luis Sánchez Ríos y Marcos Aguilar Venegas Reflexiones sobre el aprendizaje en Internet.

EDUQ-P11-C José de la Rosa Canales, Pável Uliánov Martínez Pabello, Xavier Walls Pérez y Rafael Navarro-González. Formación de compuestos oxidantes por simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte.

EDUQ-P12-C Rafael Navarro-González, José de la Rosa Canales y Paola Molina Sevilla, Preparación de una atmósfera simulada del Marte Actual.

EDUQ-P13-C Paola Molina-Sevilla, José de la Rosa Canales y Rafael Navarro-González. Familiarización de la infraestructura del laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios y descripción de la dinámica de trabajo.

EDUQ-P14-C Rafael Navarro- González, Paola Molina Sevilla y José de la Rosa Canales. Detección de carbonatos en estromatolito del lago de Alchichica y su comparación con carbonatos sintetizados en el laboratorio por análisis TGA-DSC-MS.

EDUQ-P15-C Jorge Meinguer Ledesma (Doctorado) Incorporación y análisis crítico de textos divulgativos como una aproximación en la enseñanza de la nanotecnología en las clases de química del bachillerato.

EDUQ-P16-C Rosa Bertha Perea Rodríguez, Rodolfo Alberto Perea Cantero, Rey Gutiérrez Tolentino, Ma. Cristina Sánchez Martínez, Jesús Manuel Tarín Ramírez, José Luis Sánchez Ríos, Ivonne Barrera Jiménez. Proceso de Enseñanza Aprendizaje mediante la Incorporación de las Tic, Tac Tep.

EDUQ-P17-C Rosa Bertha Perea Rodríguez, Rodolfo Alberto Perea Cantero, Rey Gutiérrez Tolentino, Ma. Cristina Sánchez Martínez, Jesús Manuel Tarín Ramírez, José Luis Sánchez Ríos, Ivonne Barrera Jiménez. Conocimiento y carencia tecnológica e informática de los docentes en el uso de tic's formativas curriculares y su aplicación en el dominio de su área temática.

EDUQ-P18-C M. en C. Miriam Novelo, Dr. Carlos Juárez. Trabajos experimentales estudiantiles bajo el sistema ABP en el Laboratorio de Físicoquímica Farmacéutica, F.Q.- UNAM.

EDUQ-P19-C Raúl Huerta Lavorie, Mariana Esquivel-zeta Rabell Reacciones de óxido-reducción de la plata como introducción a modelos redox.

EDUQ-P20-C Dra. Deneb Camacho-Morfin, Dra. Lilián Camacho-Morfin. Uso de la estructura de explicación para el desarrollo del pensamiento crítico en el Laboratorio de Bromatología de la FES-Cuautitlán, UNAM.

Historia de la Química(HISQ)

HISQ-P1-C Elda Gabriela Pérez Aguirre, José Antonio López-Tercero Caamano. Importancia de la historia de la química como parte del proceso historiográfico en la enseñanza escolar: pensamiento crítico, relación con diversas asignaturas y elaboración de material didáctico.

Química Ambiental(QAMB)

QAMB-P2-C Manuel Chavez; Jose Huamaní; Fernando Villa. Producción de medios filtrantes para remoción de arsénico a partir de residuos agrícolas oriundos de la selva peruana.

QAMB-P3-C Lidia Meléndez Balbuena, Dulce María Torres Mentado, Blanca Martha Cabrera Vivas, Ismael Soto López, Ana Lilia Padilla Velasco, Alejandra Castro Lino, Guadalupe López Olivares. Extractos Hierbabuena y Epazote como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas de plata: actividad antimicrobiana.

QAMB-P4-C Alejandra Castro Lino, Guadalupe López Olivares, Lidia Meléndez Balbuena, Ismael Soto López, Rafael Muñoz Bedolla, Angela Ixama Sánchez Robles Determinación de Plomo en Lápices Labiales por el Método de Espectrofotometría de A.A por Flama.

QAMB-P5-C Ana Carolina Cuahutle Gómez, Claudia Irene Calvario Rivera, Emma Socorro Soto Mora, Elizabeth García Gallegos, Rogelio Flores Ramírez, Leticia Carrizales Yañez, Izanami López Acosta. Metales pesados y su relación con las propiedades fisi-

coquímicas en sedimentos superficiales de la presa de Atlangatepec.

QAMB-P6-C María Magdalena Meza López, Ana Carolina Gómez Cuahutle, Elizabeth García Gallegos, Oscar Vázquez Cuecuecha, José Roberto Villagómez Ibarra, Emma Socorro Soto Mora, Claudia Irene Calvario Rivera. Comparación de las propiedades fisicoquímicas de suelos agrícolas de temporal o irrigados con aguas del río Atoyac, Tlaxcala.

QAMB-P7-C Martha Patricia García Camacho, Andrés Baca Ibáñez; María del Rosario Covarrubias Herrera Remoción de haps en agua potable por medio de discos de alginato con microalgas.

QAMB-P8-C Becerril Mercado José Eduardo, García Camacho Martha Patricia Separación de isómeros de metabolitos del benzo(a)pireno.

QAMB-P9-C María del Rosario Covarrubias Herrera, Martha Patricia García Camacho, Jorge Ignacio Castro Gudiño. Monitoreo espectrofotométrico del crecimiento de *Scenedesmus acutus* en dos medios de cultivo.

QAMB-P10-C Claudia Adriana Martínez Reyes, Jorge Luis Palma Jaimes, Miguel Magaña Reyes, Salvador Blanco Jiménez, Victor Hugo Páramo Figueroa, Violeta Mugica Álvarez Concentración de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México.

QAMB-P11-C Biol. Lucía Cruz, Médico en M.F. Jocelyn Amador, IBT. Christian Soto, M. en C. Imelda Velázquez. Determinación de la efectividad del proceso de vermicompostaje para el tratamiento de lodos generados a partir de un biodigestor.

Química Analítica (QANA)

QANA-P1-C T. Alexandra Ferreira, José A. Rodríguez, Carlos A. Galán-Vidal, Yolanda Castrillejo, Enrique Barrado. Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua.

QANA-P2-C QFB. Willmann Antonio Jiménez Morales, Dra. María del Pilar Cañizares Macias. Evaluación del método capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) por análisis por inyección en flujo.

QANA-P3-C Q. Mariana Itzel Benítez Guzmán, Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, M. en C. Vicente Esquivel Peña, Dra. Josefina de Gyves Marciniak. Extracción de Ru (III) usando membranas poliméricas de inclusión.

QANA-P4-C Linda Alzucena Luna-Ortega, Ivette Morales-Salazar, Annia Galano-Jiménez, Alberto Rojas-Hernández, Alejandro Islas-Jacome, Eduardo González-Zamora. Estudio de especiación, por espectrofotometría y fotoluminiscencia UV-visible del 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il) metil)- 6,7-dihidro-5H-pirrolol[3,4-b] piridin-5-ona.

Química Bioinorgánica (QBIN)

QBIN-P1-C Karen Resendiz Acevedo, Lena Ruiz Azuara, Silvia Dávila Manzanilla, Luis Ortiz Frade Estudio de la interacción de compuestos de coordinación de cobre (II) con ADN por dicroísmo circular.

QBIN-P2-C Raúl Huerta Laviorie, Lisa Olshansky, Andy N. Nguyen, Jacy Vallapurackal, Ariel Furst, T. Don Tilley, Andy S. Borovik. Metaloproteínas artificiales con cubanos Co₄O₄. Modulación de propiedades redox dentro de una proteína.

Química de Alimentos(QALI)

QALI-P1-C Paulina Vargas Rodríguez, Gustavo Ríos Moreno, Ma. Guadalupe Félix Flores, Ivan Cruz Reyes Modelado matemático del proceso de secado por infrarrojo de pitaya de mayo (*Stenocereus Griseus* H.) Y caracterización fisicoquímica para la determinación de betalaínas.

QALI-P2-C Deneb Camacho-Morfin, Braian Padilla-Herrera, Lilian Morfin Loyden, Panuncio Vicente-Andrés Evaluación del tratamiento de rastrojo de maíz con enzimas fibrolíticas.

Química Inorgánica(QINO)

QINO-P1-C José C. Alvarado-Monzón. Jorge A. López,* Yndira Dolores Maldonado, Elvia T. Sosa Vergara, Crispín S. Cristóbal G., Gerardo González G. Nuevos Complejos Homolépticos Tetracoordinados de Cobalto (II), Niquel (II) y Zinc (II) Conteniendo un Ligante Bidentado Tipo β -Tiocetoiminato (sacnac).

QINO-P2-C Crispin Cristóbal, Jorge A. López, Jesús Rangel García, José Carlos Alvarado Monzón, Gerardo González García. Complejos plano cuadrados de iridio(I) con ligantes N,O y N,S-donadores.

Química Medicinal(QMED)

QMED-P1-C Julio Alberto Reyes Rodriguez, Ana Martínez Gil, Carmen Gil Ayuso-Gontan, Maria del Valle Palomo Ruiz, Daniel Ignacio Perez Fernandez, Concepcion Perez Martni Desarrollo de inhibidores alostéricos de GSK-3 y su uso potencial para el tratamiento de enfermedades crónicas y neurodegenerativas.

QMED-P2-C María Guadalupe Rodríguez Suárez, Zuleyma Selene Ortega Gaytán, Maricarmen Hernández Rodríguez, Benjamín Velasco Bejarano, René Miranda Ruvalcaba, María Inés Nicolás Vázquez Estudio In Silico de cinco glaucólidas D y E.

QMED-P3-C Javier García Castañeda, Jazmín Ciciolil Hilario Martínez, Isabel Martínez, Jesús Sandoval Ramírez y Félix Luna Diosgenina y 26-hidroxidiosgenina promueven el desarrollo de los ovarios y útero de la rata Wistar.

QMED-P4-C Rodrigo Soriano Vázquez, Jazmín Ciciolil Hilario Martínez, Isabel Martínez, Jesús Sandoval-Ramírez, Félix Luna La diosgenina y 26-hidroxidiosgenina como potenciales agentes para tratar el síndrome de ovario poliquístico.

QMED-P5-C Arturo Coaviche-Yoval, Héctor Luna, Ricardo Tovar-Miranda, José G. Trujillo-Ferrara, Marvin Antonio Soriano-Ursúa. Síntesis y Evaluación Biológica de Nuevos Benzofuranos 2,3-disustituidos Análogos de GABA, Como Agentes Neurotrópicos

QMED-P6-C Astrid Mayleth Rivera Antonio, Martha Cecilia Rosales Hernández, Itzia I. Padilla Martínez, Alejandro Cruz Síntesis y caracterización de compuestos antioxidantes derivados del ácido cinámico y su evaluación *in vitro*.

QMED-P7-C Jaime Pérez Villanueva, Ignacio González Sánchez, Martha Leyte Lugo, Ana Perla Macías Jiménez, Juan Francisco Palacios Espinosa, Olivia Soria Arteche. Síntesis y actividad citotóxica de híbridos de 2,3-difenil-2H-indazol y combretastatina A-4.

QMED-P8-C Irving Balbuena Rebolledo, José Correa Basurto, Efrén V. García-Báez, Itzia Irene Padilla Martínez. Síntesis, caracterización y evaluación in silico de derivados de Pirazoles como inhibidores de la HDAC6 y Aurora cinasa A.

QMED-P9-C Martha Leyte Lugo, Jaime Pérez Villanueva, Ignacio González Sánchez, Juan Francisco Palacios Espinosa, Olivia Soria Arteche. Síntesis y actividad citotóxica de nuevos derivados de indazol análogos a combretastatina A4.

QMED-P10-C Hernán Valle, Víctor Campos, Raquel PalaoSuay, María Rosa Aguilar, Julio San Román, José Becerra, Bernabé Rivas, Ramalinga Viswanathan Mangalaraja. Síntesis y evaluación biológica de análogos 2-metilen-oxi de 4,7-dicloro-quinaldina con potencial actividad antibacteriana y citotóxica.

Química Supramolecular(QSML)

QSML-P1-C Dra. Anayeli Carrasco Ruiz, Dr. Jorge Tiburcio Báez. Interconversión pseudo-rotaxano / rotaxano químicamente controlada.

Química Sustentable / Verde(QSUS)

QSUS-P1-C M. en C. Imelda Velázquez Montes, Peña López Angelica Jocelyn. Importancia de la Información para la Recuperación de Residuos de Plata, Generados en el Laboratorio.

QSUS-P2-C Judith Garcia Arellanes, Omar Fuentes Aguilar, María Olivia Noguez Córdova, René Miranda Ruvalcaba, Gabriel Arturo Arroyo Razo, Fuentes energéticas alternas en síntesis de moléculas heterocíclicas: química verde.

QSUS-P3-C Judith García Arellanes, María del Pilar Castañeda Arriaga, Bernardo Francisco Torres, René Miranda Ruvalcaba, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo. Rediseño de la Metodología Experimental hacia la Química Verde de las Nitraciones en Anillos.

PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS PROFESIONALES EN CARTEL

VIERNES 5 DE OCTUBRE , 9:30-11:30

Catálisis (CATL)

CATL-P1-C Nancy Martín, Margarita Viniegra, Francisco Garcia-Delgado Óxido de hierro nanométrico para transformar glicerol.

Electroquímica(ELEQ)

ELEQ-P5-C Cristhian Humberto Arredondo Baeza, Bibiana Cercado Quezada, Prisciliano Hernández Martínez, Julia María Domínguez Soto Materiales carbonosos para preparación de bioelectrodos (anódicos).

ELEQ-P1-C Magdalena Ontiveros-Rosales, Araceli Espinoza-Vázquez, Francisco J. Rodríguez Gómez, Socorro Valdez-Rodríguez. Evaluación de imidazolato de 1-butil-4-propilimidazolio como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X52 en NaCl saturado con CO₂.

ELEQ-P2-C Sergio Jesús López Jiménez, Bernardo Antonio Frontana Uribe, Miguel Ángel Sánchez Carmona Estudio Electroquímico de Xantatos y su Reducción Catalizada por Oxígeno.

ELEQ-P3-C Araceli Espinoza-Vázquez, Francisco Javier Rodríguez Gómez, Guillermo E. Negrón Silva Evaluación electroquímica de bases purínicas como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

ELEQ-P4-C Araceli Espinoza-Vázquez, Francisco Javier. Rodríguez Gómez Estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión en presencia de la estricatosamida para el bronce C844 inmersa en 3% de NaCl.

Fisicoquímica(FISQ)

FISQ-P1-C M. en C Jaime Pio Noriega Bernechea, Jonathan Godínez Hernández, Dr. Simón López Ramírez, M. en C Carlos Guzmán de las Casas. Análisis de la energía libre de la superficie de un sólido de alta energía, mediante la termodinámica de interfases y la determinación de π_e por el método de Cromatografía de Gases Inversa, aplicados a la recuperación mejorada de hidrocarburos.

FISQ-P2-C Jaime Noriega ,Abril Lili, Lino Reyes, José Antonio Arcos. Obtención de un catalizador a partir del cascaron de huevo y su aplicación en la obtención de biodiesel.

Química de Coloides y Superficies(QCYS)

QCYS-P1-C Juan Marcos Esparza, Mariana Maubert Cruz, Isaac Jhonatan Pérez Hermosillo Espumas sólidas de dióxido de silicio con estructuras jerárquicas: efecto de la variación en la cantidad de butanol, agregado durante la síntesis sobre las propiedades de sus estructuras porosas.

Química de Materiales(QMAT)

QMAT-P1-C María Lydia Berlanga Duarte, Luis Alberto Reyna Medina, Karen Iveth Gómez Juárez, Ana Valería Antonio Urbina, María Esther Treviño Martínez. Modificación superficial del Óxido de Grafeno, mediante el uso de nuevo agente tipo isocianato-acrilato.

QMAT-P2-C Ulises Arellano Sánchez, Julio Cesar Méndez Medina , Dolores Silvia Solís Mendiola, Maximiliano Asomoza Palacios, Víctor Hugo Lara Corona, Alberta Jaqueline Padilla Zuñiga, Jin An Wang, LiFang Chen. Síntesis de materiales híbridos, Inmovilización de lipasa en SBA-15 modificada con Ca.

QMAT-P3-C Ulises Arellano Sánchez, Julio Cesar Méndez Medina, Maximiliano Asomoza Palacios, Dolores Silvia Solís Mendiola, Jin An Wang, LiFang Chen. Desulfuración Oxidativa de Diesel Modelo en un Sistema de Reacción Bifásica con Fe/Ti-MCM-41.

QMAT-P4-C Eduardo González-Zamora, J. Gabriel Flores, Elí Sánchez-González, Aída Gutiérrez-Alejandre Julia Aguilar-Pliego, Ana Martínez, Tamara Jurado-Vázquez, Enrique Lima, Mayra A. Sánchez-Serratos, Manuel Díaz-García, Manuel Sánchez-Sánchez, Ilich A. Ibarra. Síntesis verde de Cu-MOF-74 y su uso catalítico para la generación de vanillina.

QMAT-P5-C Margarita Chávez Martínez, María Cecilia Salcedo Luna, Víctor Hugo Guzmán López, Leonardo Hernández Martínez, María de la Luz Soto Téllez, Hermilo Goñi Cedeño Síntesis y estudio de un pigmento cerámico verde de cromo.

QMAT-P6-C Margarita Chávez Martínez, María Cecilia Salcedo Luna, Jorge Antonio Reyes Rivera, Leonardo Hernández Martínez, María de la Luz Soto Téllez, Hermilo Goñi Cedeño Efecto del óxido de calcio en la fabricación de un material vitrocrystalino.

QMAT-P7-C Marlene Vázquez Mozencahuatzi, Rodrigo A. Chan-Navarro, Perla Elizondo-Martínez, Ivana Moggio, Rosa Martha Jimenez-Barrera. Síntesis y caracterización de dos nuevas bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3.

Química de Polímeros(QPOL)

QPOL-P1-C Francisco Eduardo Corvo Pérez (expositor), Xenia Isbel Suárez Corrales (autor principal), Ildefonso Esteban Pech Pech, William Talavera Pech Evaluación de la degradación de un recubrimiento de polyster tipo coil coating mediante SEM y FTIR.

QPOL-P2-C Carolina López-Correa, Mario Almada, Luis Hernández-García, Diana Alonso-Segura, Edgar Moran-Palacio. Síntesis de un composito a base de quitosano-metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de Pb²⁺.

QPOL-P3-C Diana Rico García, Saira Lizette Hernández Olmos, Luis Guillermo Guerrero Ramírez, José Miguel Velázquez López, Sandra Fabiola Velasco Ramírez, Gilberto Velázquez Juárez. Modificación química de

lignina Kraft para su utilización en la síntesis de materiales poliméricos.

QPOL-P4-C Jorge Herrera Ordóñez, Gabriela Rocha Botello, Roberto Olvera Guillén, Kevin Pérez Zaragoza, Martha Cruz Soto Polimerización en Emulsión de Acetato de Vinilo a Contenido de Sólidos Bajo Empleando PVA como Estabilizante.

QPOL-P5-C José Eduardo Báez García, Ángel Marcos-Fernández y Rodrigo Navarro Similaridades entre homopolímeros y copolímeros bloque derivados de la poli(e-caprolactona) (PCL) macrodioles (HOPCL-E-PCLOH y HOPCL-PEG-PCLOH) y sus poli(ester-eter-uretanos): síntesis y caracterización.

Química de Productos Naturales(QPNT)

QPNT-P1-C Marco-A. Obregón Mendoza, Willam Meza, Yair Alvarez-Ricardo, M. Mirian Estévez-Carmona, Carolina Escobedo, Manuel Soriano, Raúl G. Enríquez. Síntesis y estructura de curcuminoides mono, di, tri y tetra bencilados.

QPNT-P2-C Carolina Silva Cuevas (autor expositor), Humberto L. Mendoza Figueroa, Anahí C. Sánchez-Chávez, Luis A. Polindara-García, Saray Oliveros-Cruz, Mario D. Torres-Cardona, Jesús Armando Luján Montelongo. Síntesis Regioselectiva de Ésteres de Luteína.

QPNT-P3-C Yesica Cruz, Guillermo Delgado Constituyentes químicos de una población de Mikania cordifolia y análisis comparativo del contenido metabólico de la especie.

QPNT-P4-C Jazmín Ciciolil Hilario Martínez, María Antonieta Fernández Herrera, Jesús Sandoval Ramírez, Félix Luna Morales. Síntesis de derivados de la aglicona de la 23-deoxiindiosida.

QPNT-P5-C Luann Martínez-Trejo, Guillermo Delgado Lactonas sesquiterpénicas y otros constituyentes de Artemisia ludoviciana ssp. mexicana (Estafiate).

QPNT-P6-C Karla Ivette Leal López, José Ezequiel Viveros Valdez, Catalina Rivas Morales, Mariano Walter Pertino, Alexander Fernández de la Torre. Síntesis y actividad antimicrobiana de compuestos derivados del lapachol.

Química de Restauración y Arte(QRYA)

QRYA-P1-C Eulalia Ramírez Oliva, Jorge Armando Cervantes Jáuregui, Magdalena Estefanía Martínez Fuentesvilla, Gilberto Álvarez Guzmán, Rocío Paola Carrillo Gaytán, Omar Cruces Cervantes, Ulises Morales Muñoz. Alcóxidos de Silicio en la Conservación de Materiales Arquitectónicos y Arqueológicos.

Química Nuclear(QNUC)

QNUC-P2-C Edelmira Fernández-Ramírez, Daniel Carrillo-Ruiz, Fabiola Monroy-Guzmán, Rigoberto Barrios-Francisco. Sorción de lantano en diatomita a fuerzas iónicas 0.7 y 2M.

Química Orgánica(QORG)

QORG-P1-C Tomasa Rodriguez Tzompantzi, Rosa Luisa Meza León, Fernando Sartillo Piscil, Leticia Quintero Córtez. Selectiva selenación en derivados de carbohidratos.

QORG-P3-C Edson Barrera, Joaquín Tamariz, Francisco Delgado, Carlos H. Escalante, Daniela Martínez. Preparación y aplicaciones sintéticas de hidantoinas quirales.

QORG-P4-C Fernando A. Carmona, Carlos H. Escalante, Eder I. Martínez Mora, Francisco Delgado, Joaquín Tamariz. Síntesis de Indolizinas vía Ciclación de N-Alenil Pirroles.

QORG-P5-C Carolina López-Correa, Luis Hernández-García, Jorge Lozano-Montante, Norma Ramos, Roberto Sánchez-García. Avances en la síntesis de análogos de fluoroquinolonas.

QORG-P6-C Q. Roberto Edrey Blanco Carapia, Dr. Eduardo González Zamora, Dr. Alejandro Islas Jácome, Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, I.B.I Julio Cesar Flores Reyes. Síntesis de ligantes ditetrazólicos simétricos 1-sustituidos precursores de nuevos Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)

QORG-P7-C Alejandro Mendoza Bautista, Óscar Rodolfo Suárez Castillo, Myriam Meléndez Rodríguez, Genaro Vargas Hernández. Uso del ácido 1-bencil-3-metiloxindolilacético como reactivo de derivación quiral para la asignación de la configuración absoluta de oxazolidin-2-onas quirales mediante RMN de protón.

QORG-P8-C Alejandro Mendoza Bautista, Alberto Aristeo Domínguez, Oscar Rodolfo Suárez Castillo, Myriam Meléndez Rodríguez, Maricruz Sánchez Zavala. Uso de la (S)-4-isopropiloxazolidin-2-ona en la asignación de la configuración absoluta de ácidos oxindolilacéticos 1,3-disustituidos mediante RMN de protón.

QORG-P9-C Grecia Katherine Sánchez Muñoz, Mario Ordóñez Palacios, Rubén Oswaldo Argüello Velasco. Síntesis de fosfonatos cíclicos incorporando piperazina, morfolina y tiomorfolina.

QORG-P10-C Carlos Humberto Flores Tamez, María Concepción García López, Perla Elizondo Martínez, Rosa Martha Jiménez Barrera, Rodrigo Alonso Chan Navarro. Síntesis y caracterización de nuevos fluoróforos para la funcionalización de PET reciclado.

QORG-P11-C Gabriel Vázquez Lira, Aarón Mendieta Moctezuma, Nemesio Villa Ruano, María del Carmen Cruz López, Fabiola Eloisa Jiménez Montejo, Joaquín Tamariz Mascarua. Síntesis de cromonas 2-alquilsustituidas con potencial actividad antifúngica.

QORG-P12-C Omar Cortezano Arellano, Guillermo Enrique Negrón Silva, Denisse Velázquez Vargas, Deynira Ángeles Beltrán. Síntesis One Pot de Bis-Triazoles Como Posibles Ligandos Estabilizadores en Catálisis

QORG-P13-C Arturo Coaviche-Yoval, Héctor Luna, Ricardo Tovar-Miranda, José G. Trujillo-Ferrara, Erick Andrade-Jorge, Cuauhtémoc Pérez-González, Ernesto Sánchez-Mendoza. Realidad cuántica en la reducción regioselectiva de benzofuranos 2,3-disustituidos

QORG-P14-C Q. Diego Alemán Ponce de León, Dr. Luis Ángel Polindara García. Funcionalización C(sp³)-H en aductos de Ugi mediante el uso de Pd (II) y un grupo director.

QORG-P15-C Andrés Borja-Miranda, Anahí Sánchez-Chavez, Luis Ángel Polindara. Ciclación radicalaria de aductos de Ugi-4CR promo-vida por persulfato de amonio/TEMPO: Síntesis de gamma-lactamas polisustituidas

QORG-P16-C Anna Vargas, María L. Orea, Dino Gnecco, David M. Aparicio, Jorge R. Juárez, Joel L. Terán. Síntesis estereoselectiva del trans-(3R,8R,8aS)- y cis-(3R,8S,8aS)-8-bromo-3-fenilhexahidro-5H-oxa-

zol[3,2,a]piridin-5-ona y su estudio de la reactividad.

QORG-P17-C Hugo Pilotzi, Dino Gnecco, María L. Orea, Jorge R. Juárez, David M. Aparicio, y Joel L. Terán Síntesis de β -enamino esteres quirales a partir de propialato de metilo. Su utilidad en la preparación de 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos quirales.

QORG-P18-C David Alberto Mendoza Jiménez, Jocelyn Concepción Cué-llar Mendoza, Diego Tapia Rodríguez, Alejandro Martínez Zaldívar, Ricardo Alfredo Luna Mora, Zabdiel Meléndez González, Fernando Ortega Jiménez, Ángeles T. Reyes, José Guillermo Penieres Carrillo. Síntesis de nuevos compuestos de tipo híbrido chal-cona-diindolilmetano y evaluación de su actividad antimicrobiana.

QORG-P19-C Mahanandaiah Kurva, Shrikant G. Pharande, Sandra Cecilia Ramírez López, María del Rocío Gámez Montaña. Síntesis verde de bis-heterociclos de tipo carbazoil imidazo [1,2-a]piridinas vía la reacción de Groebke-Blackburn-Bienaymé

QORG-P20-C Sandra Cecilia Ramírez López, Bhavna Kaveti, Shrikant G. Pharande, Alejandro Rentería Gómez, Ángel Rentería Gómez, Sandra Cecilia Ramírez López, María del Rocío Gámez Montaña. Synthesis of fused bis-heterocyclic privileged pepti-domimetics via I-MCR/One-pot strategy.

QORG-P21-C Manuel Alejandro Rentería Gómez, Miguel Ángel Claudio-Catalán, Shrikant G. Pharande, Andrea Quezada-Soto, Kranthi G. Kishore, Ángel Rentería-Gómez, Manuel Alejandro Rentería Gómez, Rocío Gámez-Montaña Solvent and catalyst-free one-pot green bound type fused bis-heterocycles synthesis via Groebke-Blackburn-Bienaymé reaction/ SNAr/ ring-chain azido-tautomerization strategy.

QORG-P22-C Manuel Alejandro Rentería Gómez, Shrikant G. Pharande, Mahanandaiah Kurva, María del Rocío Gámez Montaña Isocyanide based multicomponent click reaction: Green and an improved synthesis of 1-substituted 1H-1,2,3,4-tetrazoles.

QORG-P23-C Alan Carrasco Carballo, Jesús Sandoval Ramirez, Christian Barragán Páez, Maura Cárdenas García, Beatriz Tlatelpa Romero, J. Ciciolil Hilario Martinez, Ma. Guadalupe Hernández Linares. Efecto antiproliferativo de una saponina esteroideal en cáncer

cervicouterino y células de cérvix sano

QORG-P24-C Melchor Solis Santos, Rodrigo Morales Cueto, José Luis Viveros Cisneros, Cristian Johan Medina Gómez, William Ernesto Rodríguez Córdoba. Derivados de piridina como plantilla potencial para el diseño de celdas solares sensibilizadas por colorantes: un enfoque TDDFT.

QORG-P25-C Reyna Zeferino, Jesús Sandoval, Manuel Sánchez, Ciciolil Hilario, Ma. Antonieta Fernández. Uso de dispersión a alta velocidad para acelerar reacciones de sustitución nucleofílica.

QORG-P26-C Gabriel Guerrero Luna, Ma. Guadalupe Hernández Linares, María A. Fernández Herrera, Jesús Sandoval Ramírez. Síntesis de nuevas oximas 22-oxo-colestánicas con posible actividad antiproliferativa

QORG-P27-C María del Rocío Gámez Montaña, Bhavna Kaveti, Shrikant Pharande, Ángel Rentería Gómez. Síntesis de bis-heterociclos fused con conformación restringida de interés en química medicinal.

QORG-P28-C María del Rocío Gámez Montaña, Nancy V. Álvarez Rodríguez, Ángel Rentería Gómez. Síntesis de 1'-tetrazolilmetilespiro[pirrolidina-3-3'-oxindoles vía un proceso one-pot que involucra dos procesos: Ugi-azida/Pictet-Splengler-reordenamiento espiro-oxidativo.

Química Organometálica(QOME)

QOME-P1-C Christopher Rivas, José Alvarado, Gerardo González, Crispín Cristóbal, Jorge A. López. Complejos de Iridio con Ligantes Trípode.

QOME-P2-C Irma Idalia Rangel-Salas, Georgina Cristina Basulto Padilla, Carlos Francisco Puga Medina, Karina Nava Andrade, Morelia Eunice López-Reyes, Gabriela de Jesús Soltero Reynoso. Bisoxazolinas quirales derivadas de aminoácidos y complejos de iridio(III).

Química Teórica y Computacional(QTyC)

QTyC-P1-C Nelson Flores Gallegos. Aplicación de entropías fractales en átomos y moléculas.

QTyC-P2-C Rosa Luz Camacho, Uriel Josafat Rangel, Julián Cruz, José Manuel Vásquez, José Guadalupe Alvarado. Optimización global simultánea de la

geometría y multiplicidad de cúmulos discretos de cobre [Cun] ($2 \leq n \leq 20$), utilizando DFTB+.

QTyC-P3-C Julián Cruz-Borbolla, Nancy K. Nieto, José A. Rodríguez, Israel S. Ibarra, José M. Vásquez-Pérez. Estudio teórico y experimental de la interacción de antibióticos con fullereno empleando métodos DFT.

QTyC-P4-C Karen Rodríguez Villar, Jaime Pérez Villanueva, Alicia Hernández Campos, Olivia Soria Arteche, Juan Francisco Palacios Espinosa. Estudio de la diversidad estructural de compuestos activos contra *C. albicans*.

QTyC-P5-C Rosa Luz Camacho Mendoza, Miguel Ángel Díaz Murguía, Julián Cruz Borbolla, Carlos Jiménez Pérez. Estudio teórico de Aflatoxinas y sus derivados hidroxilados.

QTyC-P6-C Julián Cruz Borbolla, Aldo Gabriel Maya Cruz, Rosa Luz Camacho Mendoza, Luis Ángel Zárate Hernández, José Manuel Vásquez Pérez, Simplicio González Montiel. Desarrollo de modelos QSPR en derivados nitrogenados para la inhibición de la corrosión en acero al carbono aplicando DFT.

QTyC-P7-C Dora Fernández, Margarita Crisóstomo, Isabel Iturríos, Eliel Carvajal, Miguel Cruz. Primeros principios: interacción del nanoalambre de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ con CO.

23 DE NOVIEMBRE DE 2018

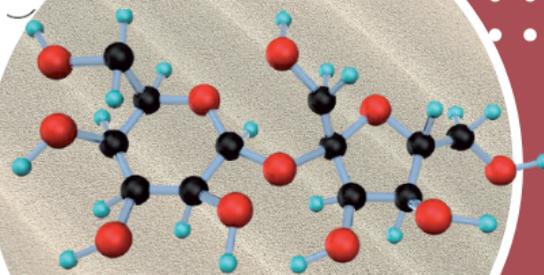
"NUEVAS PROPUESTAS METODOLÓGICAS PARA LA PREPARACIÓN DE ISONITRILOS DE INTERÉS SINTÉTICO Y FARMACOLÓGICO"

J. Armando Luján Montelongo,
Centro de Investigación y de
Estudios Avanzados (Cinvestav)

Actividad sin costo
Registro online
www.sqm.org.mx

WEBINARS

sqm



PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD ORAL

MIÉRCOLES 3 DE OCTUBRE , 12:30-14:30

Educación Química(EDUQ)

Salón 101 Moderan: M. en C. Jacqueline Rebollo Paz.

EDUQ-P1-O Jorge G. Ibáñez Cornejo, Martha Elena Ibarguengoitia Cervantes, Elizabeth García Pintor, Carolina López Suero, Cristina Reynaga Peña, Rodolfo Estrada Guerrero. Enseñanza experimental de las ciencias para estudiantes con discapacidad visual.

EDUQ-P4-O María de los Ángeles Montiel Montoya Opinión de los alumnos de quinto y sexto año de las actividades lúdicas en JClick.

EDUQ-P5-O Margarita Flores Zepeda. Estudio de los estilos de aprendizaje en estudiantes de acuerdo al modo de procesar la información: Caso estudiantes de Química.

EDUQ-P6-O Dr. Juan Marcos Esparza Schulz, Lic. Nelly Ahuacatitan Rodríguez. Una propuesta didáctica para un curso de química en educación superior.

EDUQ-P10-O M. en C. Jacqueline Rebollo Paz, Ing. Salvador Esteban Navarrete, M. En C. Margarita Clarisaila Crisostomo Reyes. Efectividad del diseño e implementación de recursos didácticos como juegos educativos y videos en el tema de tabla periódica.

Química Teórica y Computacional(QTyC)

Salón 102, Modera: Jorge Nochebuena.

QTyC-P1-O Adriana Pérez González, Romina Castañeda Arriaga, Brisa Verastegui, Mirzam Carreón González, Juan Raúl Álvarez Idaboy, Annia Galano. Estimación de parámetros empíricamente ajustados para calcular valores de pKa de tioles de una manera rápida y confiable.

QTyC-P2-O Lillian G. Ramírez Palma, Fernando Cortés Guzmán, Juan Carlos García Ramos, Lena Ruiz Azuara. Estudio teórico de reacciones mediadas por complejos ternarios de Cu(II).

QTyC-P3-O Jorge Nochebuena, Alberto Vela Dependencia del funcional SCAN en la energía de corte.

QTyC-P4-O Juvencio Robles Garcia, Brenda Manzanilla Viveros. Estudio Teórico DFT de Grafeno y Derivados Dopados y Funcionalizados.

QTyC-P5-O Luis Antonio Soriano Agueda. Alberto Vela Amieva Entrecruzamiento de espín con DFT.

Química Nuclear(QNUC) y Química de Polímeros(QPOL)

Salón 103, Moderan: Fabiola Monroy-Guzman y María Lydia Berlanga Duarte.

QNUC-P1-O Fabiola Monroy-Guzman. Estudios cronoamperométricos de uranio y torio electrodepositados en electrodos de acero inoxidable.

QPOL-P1-O Cosme Zamorano Romero, Joaquín Palacios Alquisira. Estado del arte en la aplicación de la energía de microondas para el secado de poliéster grado botella (PET).

QPOL-P2-O Dra. María Lydia Berlanga Duarte, Dr. Luis Alberto Reyna Medina, C.D. Laura Marissa González Arredondo. Síntesis de nueva resina Uretano-Acrilato derivada de una fuente natural y su evaluación como material restaurativo dental.

QPOL-P3-O Guillermina Burillo Rutas sintéticas de aminación en superficies poliméricas mediante radiación ionizante.

Bioquímica (BIOQ), Biotecnología (BTEC) y Química Medicinal(QMED)

Salón 104, Modera: Lena Ruiz Azuara.

BIOQ-P1-O Karla Aidee Aguayo Cerón, Alfredo Pérez Ontiveros, Fernando Vega Pineda, Juan Eduardo López Balderas, Patrick Maillieux, María Esther Ocharan Hernandez, Rodrigo Romero Nava, Guadalupe Bravo, Fengyang Huang Efecto del ejercicio sobre la expresión de GLUT 2 y GLUT 5 en tejido adiposo y hepático en un modelo murino de obesidad.

QMED-P1-O Maricarmen Hernández-Rodríguez, Pablo I. Mendoza Sánchez, Elvia Mera Jiménez, M. Inés Nicolás Vázquez, René Miranda Ruvalcaba Determinación in silico y evaluación experimental de la actividad pro-apoptótica de derivados ester de la perezona.

QMED-P2-O Rogelio Jiménez-Juárez, Blanca Estela García-Pérez Diseño y síntesis de nuevos derivados del bencimidazol con potencial actividad antimicrobiana.

Química Orgánica(QORG)

Salón 202, Moderan: Armando Luján Montelongo, Domingo Madrigal Peralta, Julio Cesar Ontiveros Rodríguez y Ricardo Gutiérrez Bernal.

QORG-P1-O M. en C. Ricardo Gutiérrez, Dr. Domingo Madrigal, Dr. Gerardo Aguirre, Dr. Daniel Chávez, Dra. Amelia Olivas. Dendrímeros como precursores de la síntesis de β -aminoésteres.

QORG-P3-O M.C. Martha Elena Ávila Cossío Ensamblado capa por capa de una película delgada reactiva con entrecruzado covalente de PVDMA Y PEI.

QORG-P4-O Martha S. Morales-Ríos, Gelacio Martínez-Gudiño, Nadia A. Pérez-Rojas, Elvia C. Álvarez-Cisneros, Angelina Hernández-Barragán. Estudio del Mecanismo de Reordenamiento Térmico de Oxindoles y Quinolinonas en Fase Sólida y Bajo Impacto Electrónico.

QORG-P5-O Alejandro Islas-Jácome, Ilich A. Ibarra, Eduardo González-Zamora Síntesis de Poliheterociclos vía Reacciones de Multicomponentes.

QORG-P7-O Julio Cesar Ontiveros Rodríguez, Francisco Javier Serrano Martínez, Luis Gerardo Zepeda Vallejo. Análisis Quimiométrico por RMN 1H de Muestras Comerciales de Gordolobo Mexicano (*Gnaphalium spp.*).

Catálisis (CATL) y Fisicoquímica(FISQ)

Salón: 203, Moderan: David Octavio Corona-Martínez y J. Alejandro Serrano

CATL-P1-O A. Itzel Zárata Guzmán, Linda V. González Gutiérrez, Alejandro Reyes Medel, Raúl Ocampo-Perez, L. Alberto Romero Cano. Estudio de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado para promover la reacción Fenton heterogéneo como estrategia para degradación de sulfametoxazol presente en el agua.

CATL-P2-O Orlando Sánchez, Julia Rodriguez, Miguel Valenzuela. Degradación fotocatalítica de 2,4-d mediante vanadato de bismuto irradiado con luz visible.

CATL-P3-O J. Alejandro Serrano, Itzel Guerrero. Nanopartículas de Rh estabilizadas con piridina en líquido iónico como catalizadores selectivos en la hidrogenación de acetofenona y benzaldehído.

CATL-P4-O David Octavio Corona-Martínez; Jesús Enrique Figueroa-Pérez; Jesús Rafael Valenzuela-Fiel; Luis Ricardo Guerrero-Lara; Sandra Mónica González-Martínez Ruptura de un triéster modelo de Paraoxón, estudio detallado del mecanismo ácido base mediante el efecto de disolvente, la fuerza ácido-base de los catalizadores y efectos cinéticos isotópicos de disolvente.

FISQ-P1-O Alfredo Quinto Hernández, Oscar Quiroz Cardoso, David Ochoa Resendiz, Orlando Dominguez Flores, Annia Rodríguez Hernandez, Manuel Jesús Granados Baeza, Ramón Hernández Lamonedá. Producción del Radical Vinilo (CH₂CH) en la Dinámica de Fragmentación Compleja de Acrilato de Metilo a 193 nm.

FISQ-P3-O Henry Cárcamo, Rosario Sun, Omar Tovar, Elizabeth Doig, Ana Paredes Evaluación de vinos peruanos utilizando una nariz electrónica conformada por sensores a base de SnO₂ dopados con Pt.

PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD ORAL

JUEVES 4 DE OCTUBRE , 12:00-14:00

Electroquímica(ELEQ)

Salón 101, Moderan: Carlos Frontana Vázquez

ELEQ-P1-O Francisco Corvo, Abel Castañeda, Cecilia Valdés, Ildefonso Pech, Pablo Maldonado La Akaganeita (β -FeOOH), el producto de corrosión más agresivo del acero y sus interesantes propiedades.

ELEQ-P2-O Hernández-Pérez, Fidel, Frontana Carlos. Formación del puente de hidrógeno intermolecular durante la transferencia de electrones acoplado a transferencia de protón en α -hidroquinonas.

ELEQ-P3-O Pablo Javier Maldonado Rivas, Pablo Javier Maldonado Rivas, Francisco Corvo Pérez, Esteban García Ochoa, Manuel Chan Bacab, Francisco Javier Aguirre Crespo. Evaluación del extracto etanólico de semillas de *Mucuna pruriens* (picapica) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido.

ELEQ-P4-O Jan-carlo Miguel Díaz González, Jannu Ricardo Casanova Moreno, Ricardo Antonio Escalona Villalpando Desarrollo de un biosensor enzimático para detección de glucosa incorporado a plataformas microfluídicas de cultivo celular.

ELEQ-P5-O Juan Pablo Francisco Rebolledo-Chávez, Luis Ortiz-Frade, José Francisco Tenorio. Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO_2 con complejos de Fe(II) polipiridínicos.

ELEQ-P6-O Marisela Cruz Ramirez, Luis Antonio Ortiz-Frade Evaluación de los parámetros de activación cinéticos de los procesos de transferencia electrónica homogénea de la enzima GOD-AMCF.

Química Bioinorgánica (QBIN) y Química Organometálica(QOME)

Salón 102, Moderan: Irma Idalia Rangel-Salas y Godínez Loyola Yokari

QOME-P1-O Alfonso Cruz-Acosta, Noé Zúñiga-Villarreal, Gloria Sánchez-Cabrera, Francisco Javier Zuno-Cruz. Estudio de la reactividad de ligantes donadores que contienen Se y N con derivados de cúmulos trinucleares de rutenio-difosfinas.

QOME-P2-O Irma Idalia Rangel-Salas*, Sergio López-Azpeitia, María Fernanda Ibarra-Vázquez, José G. Alvarado-López, Oracio Serrano, Sara A. Cortes-Llamas. Complejos ciclo-metalados de rutenio, rodio e iridio con ligantes imino.

QOME-P3-O Juan Luis Silva-Sánchez, Juan Luis Silva-Sánchez, María del Jesús Rosales-Hoz, Jorge Nochebuena, Ulises Orozco-Valencia, Alberto Vela. Estudio teórico y experimental de reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio y osmio con ligantes derivados furanos y tiofenos.

QOME-P4-O Alberto Feliciano, Ma. Inés Flores-Conde, Rosa Padilla, Miguel Ángel Vázquez, Joaquín Tamariz, Francisco Delgado. Reactividad de carbenos de Fischer α,β -insaturados en reacciones de cicloadición.

QBIN-P1-O Godínez Loyola Yokari, Bernad Bernad María Josefa, Ruiz Azuara Lena Síntesis de compuestos de coordinación de Cu(II) con ligantes de tipo diimina aromático e indometacina con posible actividad antitumoral y su incorporación en un nanogel.

Educación Química(EDUQ)

Salón 103, Moderan: Irma P. Flores A. y Gabriela de Jesús Soltero R.

EDUQ-P7-O Adriana Jaramillo, Citlali Ruíz, Margarita Flores. Secuencia didáctica apo-yada con TIC para la enseñanza de procesos de obtención de metales a partir de minerales.

EDUQ-P8-O Dra. Irma Patricia Flores Allier, Dra. Guadalupe Silva Olivier Utilización de la Tl N-Spire CX CAS en la optimización y resolución de problemas en Ingeniería Química.

EDUQ-P9-O Mirna Rosa Estrada Yáñez. Almacenamiento de sustancias químicas, con base en la información de las Normas Oficiales Mexicanas y el Sistema Global Armonizado.

EDUQ-P11-O Gabriela de Jesús Soltero Reynoso, José Manuel Grano Fernández. Ensayos en la implementación de metodología verde en el proceso de oxidación del ben-zaldehído.

EDUQ-P19-O Patricia Elizalde, Fernando León, Martha Menes Síntesis del 2,4,5-trifenilimidazol empleando técnicas de la química verde.

EDUQ-P16-O Celia Sánchez Mendoza, José Ramón Orrantía Cavazos, Luis Avelino Sánchez Graillet, Adriana Armendarez, María de Jesús Beltrán de Paz, Celia Sánchez Mendoza, Alumnos del Propedéutico para ingreso a la FQ Decálogo Ético para la práctica científica: Una propuesta estudiantil.

Química Orgánica(QORG)

Salón: 104, Moderan: Alfonso Lira-Rocha y Armando Lujan Montelongo.

QORG-P6-O Q. Roberto Edrey Blanco Carapia, Dr. Eduardo González Zamora, Dr. Alejandro Islas Jácome, Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, I.B.I. Julio Cesar Flores Reyes. Síntesis de ligantes politetrazólicos precursores de nuevas redes metalorgánicas (MOFs).

QORG-P9-O Dr. Alfonso Lira-Rocha, Francisco Reyes-Rangel, Erika Martín-Arrieta Síntesis mediante acoplamiento Buchwald-Hartwig y estudio DFT de tiazolo[5,4-b]quinolinas con sustituyentes heteroaromáticos.

QORG-P10-O Melchor Solis Santos, Rodrigo Morales Cueto, Mario Ordóñez, Adrián Ochoa Terán. Diseño, Síntesis y Predicción teórica del comportamiento optoelectrónico de las isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas.

QORG-P13-O M. en C. Alan Carrasco Carballo, Jesús Sandoval Ramirez, Ilse Daniela Monroy Nicolas, Maura Cárdenas García, Ma. Guadalupe Hernández Linares. Efecto del grupo hidroximino y la acetilación de laxogenina en la actividad antiproliferativa en líneas de cáncer hormona y no hormona dependientes.

Química Sustentable / Verde(QSUS), Química Ambiental(QAMB) y Química de Productos Naturales(QPNT)

Salón: 202, Moderan: Alma H.Serafin M.

QSUS-P2-O Guillermo Garzón, Juan Guillermo Morales Evaluación del grado de verdor de la síntesis de oxalatos de magnesio, calcio y estroncio bajo el protocolo de la química verde empleando la métrica escala verde.

QSUS-P1-O Alma Hortensia Serafin Muñoz, Alan Paulus Landeros Mejía, Berenice Noriega Luna, Norma Leticia Gutiérrez Ortega, Julio César Leal Vaca, Ulises Emiliano Rodríguez Castrejón Evaluación de la cadena de producción del proceso de deslignificación partiendo de residuos lignocelulósicos como una parte del esquema de biorrefinerías.

QAMB-P7-O Leonor Zapién Serrano, Diana Cholico González, Noemí Ortiz Lara Precipitación de especies de Zn (II) y Cd(II) en forma de hidróxidos en presencia de Fe(III) y Pb(II).

QAMB-P5-O Jasiel A. Ruiz Desales, Tatiana Poznyak, Julia L. Rodríguez, Jaime Dueñas Moreno Efecto del contenido de γ -Al(OH)³ en la ozonación de suelo modelo en presencia y ausencia de humedad.

QPNT-P1-O Jazmín Ciciolil Hilario Martínez, María Antonieta Fernández Herre-ra, Jesús Sandoval Ramírez, Zhendong Jin Síntesis de nuevas saponinas 22-oxocolestánicas.

Química de Materiales(QMAT)

Salón 203, Moderan: Alberto Alejandro Pujol Pozo y Verónica García Montalvo

QMAT-P1-O M. en C. Alberto Alejandro Pujol Pozo, Dra. Fabiola Monroy Guzmán, Dra. Erika Bustos Bustos Comparación de nanopartículas de hierro sintetizadas por la técnica de co-precipitación y reducción química en medio acuoso.

QMAT-P2-O Rodrigo Chan-Navarro, Perla Elizondo-Martínez, María Concepción García-López, Rosa Martha Jiménez-Barrera, Nancy A. Pérez, Ma. Guadalupe Sánchez-Anguiano, Luis Garza. Síntesis, caracterización estructural y determinación de propiedades fluorescentes de un nuevo complejo de Terbio (Tb+3) derivado de un ligante dialdehído.

QMAT-P3-O M. en C. Jesús Eliseo Reyes Astivia, Dr. Jaime Vite Torres, Dr. Gonzalo Martínez Barrera, Dr. Carlos Barrera Díaz Comparación De Los Recubrimientos De Fosfato De Zinc Sobre Acero Al Carbono Utilizando Una Celda Termostatizada Y Un Sistema Móvil.

QMAT-P4-O Oscar Luis García Guzmán, Verónica García Montalvo, Víctor Flores Romero, Alejandra Aguirre Bautista, Margarita Rivera, Omar Jiménez Sandoval. Síntesis de Películas Delgadas de $Zn_xCd_{1-x}S_y$ -Se1-y a partir de Precursores Unimoleculares.

QMAT-P5-O Hugo Enrique Flores-Orozco, Ma. Lourdes González-González, Francisco-Castillo Rivera, Bernardo Yáñez-Soto, Said Aranda-Espinoza, Sonia A. Saucedo-Anaya. Síntesis de $Fe_3O_4@SiO_2$ tipo núcleo-coraza.



WEBINARS
som

SOCIIDAD QUÍMICA DE MÉXICO A.C.
"La química nos une"

6 DE DICIEMBRE DE 2018

«QUÍMICA COMPUTACIONAL APLICADA A UN CURSO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA»

DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA, UAM-IZT

ACTIVIDAD SIN COSTO
REGISTRO EN LÍNEA
WWW.SQM.ORG.MX

PROGRAMACIÓN DE TRABAJOS PROFESIONALES EN MODALIDAD ORAL

VIERNES 5 DE OCTUBRE , 12:00-14:00

Educación Química(EDUQ)

Salón: 101, Moderan: Yamir Bandala y Patricia Elizalde

EDUQ-P12-O Yamir Bandala, Vianney González.
Artículos científicos como instrumentos de evaluación.

EDUQ-P13-O Flor Reyes, Mercedes Llano, Ximena Baltazar, Lucía De La Cruz Una propuesta de enseñanza para el tema de titulación en el Laboratorio de Química General II.

EDUQ-P15-O Celia Sánchez Mendoza, Celia Sánchez Mendoza, Carolina Flores Ávila, Luis Sánchez Graillet, Luis Miguel Trejo Candelas. Código de honor como estrategia de intervención para disminuir los actos de deshonestidad académica.

EDUQ-P20-O Patricia Elizalde, Fernando León, José Manuel Méndez, Martha Menes Arzate México: XXVII Olimpiada Nacional de Química, 2018 Reacción de Sustitución Electrofílica Aromática. Nitración del Benzoato de Metilo.

Química Inorgánica(QINO) y Química Metalúrgica(QMET)

Salón: 102, Moderan: Jazmín Marroquín F. y Yokari Godínez Loyola

QINO-P1-O Erika Armenta Jaime, Silvia E. Castillo Blum, Christian Reber. Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.

QINO-P2-O Luis Felipe Hernández Ayala, Miguel Reina Tapia, Lena Ruiz Azuara Compuestos mixtos de Ru(II) con nuevos ligantes organoselenados y quelatos bidentados. Síntesis, caracterización estructural y estudio computacional.

QINO-P4-O antes QORG-P12-O Jazmín Marroquín Flores, Raúl Colorado Peralta, Elizabeth Márquez López, Víctor Elías Torres Heredia, Delia Hernández Romero Síntesis de nuevos complejos de coordinación derivados del 2-(benzotiazol-2-il)fenol.

QINO-P3-O Rodolfo Peña-Rodríguez, Silvia E. Castillo-Blum. Propiedades ópticas y modulación de la luminiscencia del MOF (derivado del ácido trimesico y nitrato de zinc) dopado con Eu³⁺ y Tb³⁺.

QMET-P1-O Delia Monserrat Ávila Márquez, Iván Alejandro Reyes Domínguez, Alien Blanco Flores. Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso flotación.

QMET-P2-O Ma. Remedios Cisneros Magaña, Diana Cholico González, Fabiola Nava Alonso Efecto del medio en la digestión ácida asistida por microondas de minerales para la cuantificación de Au.

Educación Química(EDUQ)

Salón: 103, Moderan: Jesús A. Jáuregui Jáuregui, Catalina Carmona y Claudia Erika Morales Hernández

EDUQ-P23-O Dr. Jesús Antonio Jáuregui Jáuregui, Dra. María Esther Rodríguez Ramírez Diseño de actividades colaborativas para la evaluación de aprendizajes en el laboratorio de química.

EDUQ-P17-O Dr. Felipe Medrano Valenzuela, M en C. José Gregorio Mares Martínez, M en C. María de los Angeles Ahumada Chávez. Desarrollo de Páginas Web Interactivas Como Herramienta Didáctica Para La Enseñanza De La Química Inorgánica.

EDUQ-P18-O Esteban Minor Pérez, Miriam Vega Loyola. Recursos digitales y su uso en la enseñanza para una formación integral de estudiantes

EDUQ-P21-O Catalina Carmona, Eufrosina Alba Gutiérrez, Olivia Rodríguez. Teoría y práctica en orientación alimentaria. Cuaderno de trabajo. Proyecto PAPIME PE203215.

EDUQ-P22-O Claudia Erika Morales Hernández, Guillermo Caballero Tinajero. Jugando con la Química.

Química de Alimentos(QALI) y Química Orgánica(QORG)

Salón: 104, Moderan: Julio A. Reyes Rodriguez

QALI-P1-O M. en C. Bernardo Lucas, Q.A. Rosa N. García, Dra. Ruth Bustamante Determinación de glucosinolatos en tres cepas de hojas de moringa (*Moringa oleifera*), su eliminación y evaluación de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones del material destoxificado.

QORG-P11-O Octavio Adrián Valle González, Jesús Armando Luján Montelongo. Síntesis estereoselectiva de alquilononitrilos a través de la olefinación de Ramberg-Bäcklund.

QORG-P14-O David Cruz Cruz, Clarisa Villegas Gómez, Tushar Janardan Pawar, Miguel A. Vázquez Guevara, Karl Anker Jørgensen, José J. Alemán Lara, Eduardo Peña Cabrera. ApDOS: Un Nuevo Concepto para la Población de Regiones Relevantes Dentro del Espacio Químico.

QORG-P15-O Julio Alberto Reyes Rodriguez, Francisco Sanchez Sancho Síntesis diastereoselectiva de derivados tetracíclicos de la 1,2,3,4-tetrahidro- β -carbolina (THBC), vía reacción multicomponente.

QORG-P16-O Reyna Zeferino, Leticia Olivera, Nuvia Kantún, Alberto Dávalos, Rossana Rodríguez, Jesus Sandoval, María A. Fernández. Síntesis y evaluación biológica de nuevas oximas esteroidales.

QORG-P17-O Alicia Reyes Arellano, René Blöcher, Síntesis de quinoxalinonas con potencial actividad como inhibidores del quorum sensing en bacterias Gram-negativas.

Química Ambiental(QAMB)

Salón: 202 Moderan: Gema L. Andraca Ayala y Ulises E. Rodríguez Castrejón

QAMB-P1-O Gema Luz Andraca Ayala, Iván Hernández Paniagua, Uli-ses Diego Ayala, Luis Gerardo Ruiz Suárez, Zavala Reyes Juan de la Cruz, Cid Juárez Silvia, Torre Bouscoulet Luis, Gochicoa Rangel Laura, Rosas Pérez Irma, Jazcilevich Diamant Aron Exposición Personal a partículas menores a 2.5 micras en la Ciudad de México, estudios multimodal de medios de transporte.

QAMB-P2-O Brenda Liz Valle Hernández, Violeta Mugica Álvarez, Estheisy López Bello, Mirella Gutiérrez Arsaluz. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM_{2.5} en una zona con emisiones predominantes de quema de neumáticos.

QAMB-P3-O Ulises Emiliano Rodríguez Castrejón, Alma Hortensia Se-rafín Muñoz, Carmen Cano Canchola, y Aurelio Álvarez Vargas, Berenice Noriega Luna, Norma Leticia Gutiérrez Ortega. Aislamiento e Identificación Molecular de micro-organismos resistentes al Arsénico provenientes del Río Xichú, Gto., México.

QAMB-P4-O Jaime Dueñas Moreno, Julia Liliana Rodríguez S., Tatiana Poznyak, Jasiel Ruiz Desales, Ricardo Santillán Pérez Aplicación de ozonación para eliminar dimetil ftalato en suelo.

ÍNDICE ONOMÁSTICO

A

Acosta Muñoz, Brian: BTEC-E3-C
Agacino Valdés, Esther: QTYC-E1-C, Comité Evaluador de Trabajos
Aguayo Cerón, Karla A.: BIOQ-P1-C, BIOQ-P1-O, BIOQ-P2-C
Aguilar Costilla, Francisca Johana: QORG-E4-C
Aguilar Guadarrama, A. Berenice: QPNT-E4-C
Aguilar Venegas, Marcos: EDUQ-P10-C
Aguilar-Pliego, Julia: QMAT-P4-C, Comité Evaluador de Trabajos
Aguilar-Uscanga, M.G.: BTEC-P1-O
Aguirre Bautista, Alejandra: QMAT-P4-O
Aguirre Crespo, Francisco Javier: ELEQ-P3-O
Aguirre, Gerardo: QORG-P1-O
Ahuacatitan Rodríguez, Nelly: EDUQ-P6-O
Ahumada Chávez, Ma. de los Ángeles: EDUQ-P17-O
Alba Gutiérrez, Eufrosina: EDUQ-P21-O
Aldaco Pérez, Eugenia Josefina: Comité Evaluador de Trabajos
Alemán Lara, José J.: QORG-P14-O
Alemán Ponce de León, Diego: QORG-P14-C
Alfredo Luna Mora, Ricardo: QORG-P18-C
Almada, Mario: QPOL-P2-C, QAMB-E2-C
Alonso Lemus, Ivonne Liliana: Comité Evaluador de Trabajos
Alonso Peralta, Alam Jair: Asistente
Alonso-Segura, Diana: QPOL-P2-C
Alva Antonio, Giovanni: BTEC-E3-C
Alvarado de la Peña, Alicia Irene: QAMB-E1-C
Alvarado Monzón, José Carlos: QINO-P1-C, QOME-P1-C, QINO-P2-C
Alvarado-López, José G.: QOME-P2-O
Álvarez Guzmán, Gilberto: QRYA-P1-C
Álvarez Manzo, Rodolfo: Comité Evaluador de Trabajos
Álvarez Rodríguez, Nancy V.: QORG-P28-C
Álvarez Vargas, Aurelio: QAMB-P3-O
Álvarez-Cisneros, Elvia C.: QORG-P4-O
Álvarez-Idaboy, Juan Raúl: QTYC-P1-O
Álvarez-Ricardo, Yair: QPNT-P1-C
Amador, Jocelyn: BIOQ-P3-C, QAMB-P11-C
Amtanus Chequer, Nayem: BTEC-E4-C
An Wang, Jin: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C
Andraca Ayala, Gema Luz: QAMB-P1-O, Evaluador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos,
Andrade-Jorge, Erik: Simposio, QORG-P13-C
Ángeles Beltrán, Deyanira: QMAT-E5-C, QORG-P12-C, QMAT-E3-C,
Ángeles Roldán, Alejandra: QSUS-E1-C
Ángeles, Sonia: QMAT-E2-C
Anker Jørgensen, Karl: QORG-P14-O
Antonio Arcos, José: FISQ-P2-C

Antonio Urbina, Ana Valería: QMAT-P1-C
Aparicio Solano, David Miguel: QORG-P17-C, QORG-P16-C, Comité Evaluador de Trabajos,
Apellidos, Nombre:
Aranda-Espinoza, Said: QMAT-P5-O
Arellano Sánchez, Ulises: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C
Argüello Velasco, Rubén Oswaldo: QORG-P9-C
Aristeo Domínguez, Alberto: QSUS-E4-C, QORG-P8-C
Arjona-Román, José L.: QALI-E2-C, QALI-E3-C, QALI-E1-C,
Armendarez, Adriana: EDUQ-P16-O
Armenta Jaime, Erika: QINO-P1-O
Arredondo Baeza, Cristhian H.: ELEQ-P5-C
Arreola Bucio, Naira Yudith: QMED-E5-C
Arroyo Chavero, Cristian Giovanni: QMED-E1-C
Arroyo Razo, Gabriel Arturo: QSUS-P2-C, QSUS-P3-C, Comité Evaluador de Trabajos
Arteaga, Daniela García: QMED-E5-C
Asozoza Palacios, Maximiliano: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C, Comité Evaluador de Trabajos
Ávila Cossío, Martha Elena: QORG-P3-O, Comité Evaluador de Trabajos
Ávila Márquez, Delia Monserrat: QMET-P1-O
Ayuso-Gontan, Carmen Gil: QMED-P1-C

B

Baca Ibáñez, Andrés: QAMB-P7-C
Báez García, José Eduardo: QPOL-P5-C, QPOL-E2-C
Balbuena Rebolledo, Irving: QMED-P8-C
Balderas Orozco, Mónica Alejandra: QMED-E5-C
Baltazar, Ximena: EDUQ-P13-O
Bandala Solano, Yamir: EDUQ-P12-O, Comité Evaluador de Trabajos
Barrado, Enrique: QANA-P1-C
Barragán Páez, Christian: QORG-P23-C
Barrera Chavarria, Edson: QORG-P3-C
Barrera Díaz, Carlos: QMAT-P3-O
Barrera Jiménez, Ivonne: EDUQ-P16-C, EDUQ-P17-C, EDUQ-P10-C, EDUQ-P6-C
Barrera, Concepción: QCYS-E1-C
Barrios-Francisco, Rigoberto: Simposio-MESA
Basulto Padilla, Georgina Cristina: QOME-P2-C
Bautista Redonda, Elihú: Comité Evaluador de Trabajos
Becerra, José: QMED-P10-C
Becerril Mercado, José Eduardo: QAMB-P8-C
Beltrán de Paz, María de Jesús: EDUQ-P16-O
Benítez Guzmán, Mariana Itzel: QANA-P3-C
Berlangua Duarte, María Lydia: QMAT-P1-C, QPOL-P2-O, Evaluador CNCE
Bernad Bernad, María Josefa: QBIN-P1-O
Bernal Mendoza., Héctor: QORG-E16-C
Betancourt Beltrán, Martha: Asistente

Blanco Carapia, Roberto Edrey: QORG-P6-C, QORG-P6-O
Blanco Flores, Alien: QMET-P1-O
Blanco Jiménez, Salvador: QAMB-P10-C, QAMB-E3-C
Bobadilla, J. Miriam: QPNT-E4-C
Borja Miranda, Andrés: QORG-P15-C, QORG-E9-C
Borovik, Andy S.: QBIN-P2-C
Botello Pozos, Julio César: EDUQ-P2-C, EDUQ-P3-C,
EDUQ-P4-C, EDUQ-P5-C, QSUS-E5-C, Evaluador CNCE
Bravo Espinoza, Ivette: QPNT-E1-C
Bravo, Guadalupe: BIOQ-P1-O
Burillo, Guillermina: QPOL-P3-O
Bustamante, Ruth: QALI-P1-O
Bustos Bustos, Erika: QMAT-P1-O

C

Caballero Tinajero, Guillermo: EDUQ-P22-O
Cabañas Luna, Ana María: Asistente
Cabrera Vivas, Blanca Martha: QAMB-P3-C
Cadena Rodríguez, Santiago: BTEC-E4-C
Calvario Rivera, Claudia Irene: QAMB-P5-C
Calzada Mendoza, Claudia Camelia: BIOQ-P1-C, BIOQ-P2-C
Camacho Mendoza, Rosa Luz: QTyC-P2-C, QTyC-P5-C,
QTyC-P6-C, Evaluador CNCE
Camacho Morfín, Deneb: EDUQ-P20-C, QALI-P2-C
Camacho-Morfín, Lilián: EDUQ-P20-C
Campos, Sandra: QANA-E1-C
Campos, Víctor: QMED-P10-C
Canche Dzib, José Elías: QMAT-E6-C
Cano Canchola, Carmen: QAMB-P3-O
Cano-Flores, Arturo: QPNT-E6-C
Cañizares Macías, María del Pilar: QANA-P2-C
Cárcamo Cabrera, Henry Alonso: FISQ-P3-O
Cárdenas García, Maura: QORG-P13-O, QORG-P23-C,
QORG-E17-C, QORG-E11-C
Carmona Téllez, Catalina: EDUQ-P21-O, QORG-P13-O,
QORG-P23-C, QORG-E16-C, QORG-E15-C,
QPNT-E5-C, QORG-E11-C, QORG-E12-C,
QORG-E14-C, QORG-E17-C
Carmona, Fernando A.: QORG-P4-C
Carrasco Ruiz, Anayeli: QSML-P1-C, Evaluador CNCE
Carreño Sánchez, Luis Antonio: Simposio
Carreón-González, Mirzam: QTyC-P1-O
Carrillo Gaytán, Rocío Paola: QRYA-P1-C
Carrillo-Ruiz, Daniel: QNUC-P2-C
Carrizales Yañez, Leticia: QAMB-P5-C
Casanova Moreno, Jannu Ricardo: ELEQ-P4-O, ELEQ-E1-C
Castañeda Arriaga, María del Pilar: QSUS-P3-C
Castañeda, Abel: ELEQ-P1-O
Castañeda-Arriaga, Romina: QTyC-P1-O, QTyC-E3-C
Castillo Rivera, Francisco: QMAT-P5-O
Castillo Sánchez, Alan Antonio: QSUS-E1-C
Castillo Vásquez, Thania: QALI-E4-C
Castillo-Blum, Silvia E.: QINO-P1-O, QINO-P3-O
Castrillejo, Yolanda: QANA-P1-C
Castro Acuña, Carlos Mauricio: Comité Evaluador de Trabajos
Castro Gudiño, Jorge Ignacio: QAMB-P9-C

Castro Lino, Alejandra: QAMB-P3-C, QAMB-P4-C
Castro, Anyelo: BIOQ-E2-C
Catalá Rodes, Rosa María: Curso, Simposio-MESA
Cazares Duran, Jorge de Jesús: QMAT-E2-C
Cázares Marinero, José J.: Comité Evaluador de Trabajos
Cedillo Gutiérrez, Erika Lorena: QINO-E1-C
Ceniceros Gómez, Agueda E.: Comité Evaluador de Trabajos
Cercado Quezada, Bibiana: ELEQ-P5-C
Cerquera García, Daniel: BTEC-E4-C
Cervantes Jáuregui, Jorge Armando: QRYA-P1-C
Chan Bacab, Manuel: ELEQ-P3-O
Chan-Navarro, Rodrigo A.: QMAT-P7-C, QMAT-P2-O,
QORG-P10-C, Evaluador CNCE, QPOL-E1-C
Chávez Martínez, Margarita: QMAT-P6-C, QMAT-P5-C
Chávez Reyes, Sara: BTEC-E2-C
Chávez Ruiz, Manuel: QAMB-P2-C
Chávez, Daniel: QORG-P1-O
Chávez, Karina V.: QMAT-E4-C
Chen, LiFang: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C
Chin Acevedo, Suriel Ezequiel: QMAT-E6-C, QMAT-E7-C
Cholico González, Diana: QMET-P2-O, QAMB-P7-O
Cid Juárez, Silvia: QAMB-P1-O
Cisneros Magaña, María Remedios: QMET-P2-O
Claudio-Catalán, Miguel Ángel: QORG-P21-C
Coaviche-Yoval, Arturo: QMED-P5-C, QORG-P13-C
Colorado Garrido, Darío: ELEQ-E5-C
Colorado Peralta, Raúl: QINO-P4-O
Contreras Bárbara, José Roberto: QSUS-E4-C
Coral, Patricia: QANA-E1-C
Córdova Guerrero, Iván: Comité Evaluador de Trabajos
Córdova-Frunz, José Luis: Comité Evaluador de Trabajos
Coria-Hernández, Jonathan: QALI-E1-C, QALI-E2-C,
QALI-E3-C
Corona Martínez, David Octavio: CATL-P4-O, CATL-E1-C,
CATL-E2-C
Correa Basurto, José: QMED-P8-C, Simposio
Correa, Carolina: QAMB-E2-C
Cortes Fabela, Vicente: BTEC-E3-C
Cortés Guzmán, Fernando: Simposio, QTyC-P2-O
Cortés Guzmán, Karen Paola: QORG-E1-C
Cortes Miranda, Alejandra: QMED-E4-C
Cortés Morales, Julio César: Comité Evaluador de Trabajos
Cortés Román, Erika Montserrat: QORG-E2-C
Cortés, José: BTEC-E1-C
Cortes-Llamas, Sara A.: QOME-P2-O
Cortezano Arellano, Omar: QORG-P12-C
Corvo Pérez, Francisco Eduardo: ELEQ-P1-O, QPOL-P1-C,
ELEQ-P3-O, Evaluador CNCE
Cotero Villegas, Ave María: Comité Evaluador de Trabajos
Covarrubias Herrera, María del R.: QAMB-P9-C, QAMB-P7-C
Crisostomo Reyes, Margarita C.: EDUQ-P10-O, EDUQ-P8-C

Cristobal Gasga, Crispin Silviano: QINO-P2-C, QINO-P1-C,
Evaluador CNCE,
Cruces Cervantes, Omar: QRYA-P1-C

Cruz Acosta, Alfonso: QOME-P1-O
Cruz Borbolla, Julián: QTyC-P3-C, QTyC-P2-C, QTyC-P5-C,
QTyC-P6-C, Comité Evaluador de Trabajos
Cruz Cruz, David: QORG-P14-O, Evaluador CNCE
Cruz Gavilán, Irma: EDUQ-E1-C
Cruz López, María del Carmen: QORG-P11-C
Cruz Martínez, Yesica Rosalina: QPNT-P3-C
Cruz Ramírez, Marisela: ELEQ-P6-O
Cruz Reyes, Iván: QALI-P1-C
Cruz Soto, Martha: QPOL-P4-C
Cruz Tenjhay, Karina: QALI-E2-C
Cruz Yáñez, Lucía Alicia: BIOQ-P3-C, QAMB-P11-C
Cruz, Alejandro: QMED-P6-C
Cruz, Jorge: QMED-E7-C
Cruz, Misael: QMAT-E1-C, QMAT-E2-C
Cuahutle Gómez, Ana Carolina: QAMB-P5-C, QAMB-P6-C
Cuéllar Mendoza, Jocelyn Concepción: QORG-P18-C
Cuevas Cruz, Miguel: Comité Evaluador de Trabajos
Cuevas García, Rogelio: QSUS-E4-C
Cuevas González Bravo, Gabriel Eduardo: Asistente

D

Davalos Torres, Juan Eduardo: QMAT-E3-C
Dávalos, Alberto: QORG-P16-O
Dávila Manzanilla, Silvia: QBIN-P1-C
De Gyves Marciniak, Josefina: QANA-P3-C
De la Cruz Durán, Fabiola N.: QORG-E7-C
De La Cruz, Lucía: EDUQ-P13-O
De la Rosa Canales, José Guadalupe: EDUQ-P11-C,
EDUQ-P12-C, EDUQ-P13-C, EDUQ-P14-C
De Loera Carrera, Denisse A.: Comité Evaluador de Trabajos
Del Real Olvera, Jorge: Comité Evaluador de Trabajos
Del Valle Palomo Ruiz, María: QMED-P1-C
Delgado Lamas, Guillermo: QPNT-P3-C, QPNT-P5-C
Delgado, Francisco: QORG-P3-C, QORG-P4-C, QOME-P4-O,
Díaz Cervantes, Erik: QORG-E7-C
Díaz González, Jan-carlo Miguel: ELEQ-P4-O
Díaz Murguía, Miguel Ángel: QTyC-P5-C
Díaz-García, Manuel: QMAT-P4-C
Diego Ayala, Ulises: QAMB-P1-O
Doig, Elizabeth: FISQ-P3-O
Dolores Maldonado, Yndira: QINO-P1-C
Domínguez Danache, Ramiro Eugenio: Coordinador CNCE,
Comité Evaluador de Trabajos
Domínguez Flores, Orlando: FISQ-P1-O
Domínguez Ortiz, Armando: Comité Evaluador de Trabajos
Domínguez Soto, Julia María: ELEQ-P5-C
Domínguez, Concepción: ELEQ-E4-C
Don Tilley, T.: QBIN-P2-C
Dorazco, Alejandro: Comité Evaluador de Trabajos
Dueñas Moreno, Jaime: QAMB-P4-O, QAMB-P5-O
Durazo Beltrán, Eduardo: Comité Evaluador de Trabajos

E

Elizalde Galván, Patricia: EDUQ-P19-O, EDUQ-P20-O
Elizondo-Martínez, Perla: QMAT-P7-C, QPOL-E1-C,
QORG-P10-C, QMAT-P2-O
Enríquez Ramos, Kristal Esmeralda: QAMB-E1-C
Enríquez, Cynthia: QMED-E5-C
Escalante Pérez, Carlos Heberto: QORG-P4-C
Escalante, Carlos H.: QORG-P3-C
Escalante, Jaime: QORG-E1-C
Escalona Villalpando, Ricardo Antonio: ELEQ-P4-O
Escobedo González, René G.: QTyC-E2-C, QORG-E18-C,
FISQ-E1-C
Escobedo, Carolina: QPNT-P1-C
Esparza Schulz, Juan Marcos: EDUQ-P6-O, QCYS-P1-C,
Evaluador CNCE
Espejo Ovando, Edith: QPNT-E2-C
Espinosa Hernández, Maribel: QNUC-P2-C
Espinosa Pérez, Georgina: Comité Evaluador de Trabajos
Espinoza Vázquez, Yulissa Mercedes: QCYS-E1-C
Espinoza-Guillén, Adrián: QINO-E2-C
Esquivel Peña, Vicente: QANA-P3-C
Esquivelzeta Rabell, Mariana: EDUQ-P19-C
Esteban Navarrete, Salvador: EDUQ-P10-O
Estela García, Blanca: QMED-E9-C
Estévez-Carmona, M. Mirian: QPNT-P1-C
Estrada Guerrero., Rodolfo: EDUQ-P1-O
Estrada Yáñez, Mirna Rosa: EDUQ-P9-O

F

Falcón Gerónimo, Julia Jimena: QMED-E10-C
Farfán Colli, Brenda Eloísa: QMAT-E7-C
Feliciano Carmona, Alberto: QOME-P4-O
Félix Flores, Ma. Guadalupe: QALI-P1-C
Félix Serrano, Isaura: Comité Evaluador de Trabajos
Fenoglio Limón, Francisco Enrico: Simposio-MESA
Feregrino Hernández, Víctor Manuel: Simposio-MESA
Feria Reyes, Rossy: Comité Evaluador de Trabajos
Fernández de la Torre, Alexander: QPNT-P6-C
Fernández Herrera, María A.: QPNT-P1-O, QORG-P25-C,
QORG-P16-O, QORG-P26-C, QPNT-P4-C,
QORG-E15-C, QORG-E12-C
Fernández Ramírez, Edelmira: Comité Evaluador de Trabajos,
QNUC-P2-C
Fernández Zertuche, Mario: QMED-E6-C
Ferreira García, Thania Alexandra: Premio RIF, QANA-P1-C
Figueroa Ochoa, Edgar B.: QMAT-E4-C, ELEQ-E8-C
Figueroa Pérez, Jesús Enrique: CATL-E1-C, CATL-P4-O,
CATL-E2-C
Flores Allier, Irma Patricia: EDUQ-P8-O
Flores Ávila, Carolina: EDUQ-P15-O
Flores Constante, Gemma: QORG-E10-C
Flores Gallegos, Nelson: QTyC-P1-C
Flores Orozco, Hugo Enrique: QMAT-P5-O
Flores Pérez, Blas: Comité Evaluador de Trabajos
Flores Ramírez, Rogelio: QAMB-P5-C

Flores Reyes, Julio Cesar: QORG-P6-C, QORG-P6-O
Flores Romero, Víctor: QMAT-P4-O
Flores Saldaña, Nayeli Deni: QMED-E8-C
Flores Tamez, Carlos Humberto: QORG-P10-C
Flores Zepeda, Margarita: EDUQ-P5-O, EDUQ-P7-O
Flores, J. Gabriel: QMAT-P4-C
Flores-Conde, Ma Inés: QOME-P4-O
Florez, John F.: QMAT-E4-C
Fouconnier, Benoit: QCYS-E1-C, ELEQ-E4-C, ELEQ-E5-C
Fragoso Lugo, Janette Araceli: EDUQ-E2-C
Francisco Tenorio, José: ELEQ-P5-O
Francisco Torres, Bernardo: QSUS-P3-C
Frias Cisneros, Carla Mariana: QORG-E18-C
Frontana Uribe, Bernardo Antonio: ELEQ-P2-C
Frontana Vázquez, Carlos E.: Coordinador CNCE, ELEQ-P2-O
Fuentes Aguilar, Omar: QSUS-P2-C
Fuentes Noriega, Inés: Comité Evaluador de Trabajos
Furst, Ariel: QBIN-P2-C

G

G. Enríquez, Raúl: QPNT-P1-C
Galano-Jiménez, Annia: QANA-P4-C, QTyC-P1-O,
QTyC-E3-C
Galán-Vidal, Carlos A.: QANA-P1-C
Galicía Flores, Beatriz Abigail: QORG-E3-C
Gallegos Salazar, María Magdalena: QORG-E8-C
Galván Colorado, Candelaria: QPNT-E1-C
Gámez Montaña, María del R.: QORG-P27-C, QORG-P28-C,
QORG-P19-C, QORG-P20-C, QORG-P22-C,
QORG-P21-C
Gámez, Victoria: QTyC-E3-C
Ganem Rondero., Flora Adriana: QMED-E2-C
Garay Morán, Jesús Roberto: QSUS-E1-C
García Aragón, Karla H.: Asistente
García Arellanes, Judith: QSUS-P2-C, QSUS-P3-C
García Camacho, Martha Patricia: QAMB-P7-C, QAMB-P8-C,
QAMB-P9-C
García Castañeda, Javier: QMED-P3-C
García Figueroa, Arturo Antonio: QSUS-E2-C
García Gallegos, Elizabeth: QAMB-P5-C, QAMB-P6-C
García Galván, Keops Xeki: QSUS-E4-C
García Guzmán, Oscar Luis: QMAT-P4-O
García Hernández, Erwin: Asistente
García Juárez, Luis Orlando: QPNT-E1-C
García Maldonado, José Quinantzin: BTEC-E4-C
García Medina, Francisco Emmanuel: QPNT-E1-C
García Montalvo, Verónica: QMAT-P4-O
García Ochoa, Esteban: ELEQ-P3-O
García Osornio, Antonio: EDUQ-P7-C
García Pintor, Elizabeth: EDUQ-P1-O
García Ramos, Juan Carlos: QTyC-P2-O, Comité Evaluador de
Trabajos
García Reynaldos, Paula Ximena: Comité Evaluador de Trabajos
García Rodríguez, Rosa Virginia: QPNT-E1-C
García Sánchez, Eduardo: Comité Evaluador de Trabajos
García Sánchez, Yesica: QTyC-E3-C
García, Jesús: BTEC-E1-C
García, Perla E.: QORG-E18-C, QTyC-E2-C, FISQ-E1-C
García, Rosa N.: QALI-P1-O
García-Báez, Efrén V.: QMED-P8-C
García-Delgado, Francisco: CATL-P1-C
García-Garibay, Miguel A.: Plenaria
García-López, María Concepción: QMAT-P2-O, QPOL-E1-C,
QORG-P10-C
García-Pérez, Blanca Estela: QMED-P2-O
Garcías Morales, César: QORG-E7-C
Garfias Vásquez, Francisco Javier: Comité Evaluador de Trabajos
Garza, Jorge: Simposio
Garza, Luis: QMAT-P2-O
Garzón García, Guillermo: QSUS-P2-O
Gavilán, Irma: EDUQ-E2-C
Gaytán Martínez, Marcela: Comité Evaluador de Trabajos
Gijón Hernández, Adriana: BIOQ-P4-C
Girón, Patricia: QMAT-E1-C
Glossman-Mitnik, Daniel: Comité Evaluador de Trabajos
Gnecco, Dino: QORG-P16-C, QORG-P17-C
Gochicoa Rangel, Laura: QAMB-P1-O
Godínez Hernández, Jonathan: FISQ-P1-C
Godínez Loyola, Yokari: QBIN-P1-O
Gómez Álvarez, Agustín: Comité Evaluador de Trabajos
Gómez Barajas, Rafael: ELEQ-E8-C
Gómez González, Rosalía: Asistente
Gómez Juárez, Karen Iveth: QMAT-P1-C
Gómez Landaverde, Frida Alejandra: QSUS-E1-C
Gómez Méndez, Yamili Itzel: QORG-E16-C, QORG-E17-C
Gómez Villa, Citlalli Guadalupe: QMED-E3-C
Gómez, Javier: QPNT-E6-C
Gómez-Vidales, Virginia: QINO-E2-C
González Arredondo, Laura Marissa: QPOL-P2-O
González Cortázar, Manasés: Comité Evaluador de Trabajos
González García, Gerardo: QINO-P1-C, QINO-P2-C,
QOME-P1-C, Comité Evaluador de Trabajos
González González, Monsterrat: Asistente
González Gutiérrez, Linda V.: CATL-P1-O
González Martínez, Ignacio: Comité Evaluador de Trabajos,
Coordinador CNCE
González Montiel, Alfonso: Curso
González Montiel, Simplicio: QTyC-P6-C
González Quezada, Martha Yolanda: QORG-E3-C, QORG-E5-C
González Sánchez, Ignacio: QMED-P9-C, QMED-E10-C,
QMED-P7-C, Comité Evaluador de Trabajos
González Zamora, Eduardo: QORG-P6-C, QORG-P6-O,
QMAT-P4-C, QANA-P4-C, QORG-P5-O, Evaluador CNCE
González, Carlos: ELEQ-E1-C
González, Vianney: EDUQ-P12-O
González-González, Ma. Lourdes: QMAT-P5-O
González-Martínez, Sandra Mónica: CATL-P4-O, CATL-E1-C,
CATL-E2-C
Goñi Cedeño, Hermilo: QMAT-P5-C, QMAT-P6-C,
Comité Evaluador de Trabajos

Gracia Fadrique, Jesús: QSUS-E2-C
Gracia Gutiérrez, Natalia: QPNT-E2-C
Granados Acosta, Blanca Miriam: EDUQ-P7-C
Granados Baeza, Manuel Jesús: FISQ-P1-O
Grano Fernández, José Manuel: QSUS-E3-C, EDUQ-P11-O
Guadalupe Alvarado, José: QTyC-P2-C
Gudiño Guzmán, Bernardo: ELEQ-E8-C
Guerrero Luna, Gabriel: QORG-P26-C
Guerrero Ramírez, Luis Guillermo: QPOL-P3-C
Guerrero Ríos, Itzel: Simposio, CATL-P3-O
Guerrero-Lara, Luis R.: CATL-P4-O, CATL-E1-C, CATL-E2-C
Guevara García, José Antonio: QTyC-E4-C
Gutiérrez Arzaluz, Mirella: QAMB-P2-O
Gutiérrez Bernal, Ricardo Ángel: QORG-P1-O
Gutiérrez Carrillo, Atilano: QMAT-E3-C
Gutiérrez Iglesias, Gisela: BIOQ-P2-C, BIOQ-P1-C
Gutiérrez Ortega, Norma Leticia: QAMB-P3-O, QSUS-P1-O, Comité Evaluador de Trabajos,
Gutiérrez Salinas, Javier: FISQ-E2-C, BTEC-E1-C
Gutiérrez Tolentino, Rey: EDUQ-P16-C, EDUQ-P17-C
Gutiérrez-Alejandro, Aída: QMAT-P4-C, Simposio
Guzmán Aguirre, Sandra: Comité Evaluador de Trabajos
Guzmán de las Casas, Carlos: FISQ-P1-C
Guzmán López, Víctor Hugo: QMAT-P5-C
Guzmán Sandoval, Luis Alberto: QMED-E9-C

H

Hernández Ávila, Juan: Comité Evaluador de Trabajos
Hernández Ayala, Luis Felipe: QINO-P2-O
Hernández Campos, María Alicia: QTyC-P4-C, Comité Evaluador de Trabajos
Hernández Chávez, Macaria: QSUS-E4-C
Hernández García, José Luis: Asistente
Hernández González, Brenda Jocelyn: ELEQ-E8-C
Hernández Lamóneda, Ramón: FISQ-P1-O
Hernández Linares, María Guadalupe: QORG-P13-O, QORG-P23-C, QORG-E17-C, QORG-P26-C, QORG-E12-C, QORG-E15-C, QPNT-E5-C, QORG-E11-C, QORG-E16-C
Hernández Martínez, Ángel R.: Comité Evaluador de Trabajos
Hernández Martínez, Leonardo: QMAT-P5-C, QMAT-P6-C
Hernández Martínez, Prisciliano: ELEQ-P5-C
Hernández Núñez, Emanuel: BTEC-E4-C, Comité Evaluador de Trabajos
Hernández Olmos, Saira Lizette: QPOL-P3-C
Hernández Osorio, Jocelin: QMED-E4-C
Hernández Palacios, Victoria Oralía: EDUQ-P7-C
Hernández Paniagua, Iván: QAMB-P1-O
Hernández Pérez, Fidel: ELEQ-P2-O
Hernández Ramírez, Daniel: QPNT-E2-C
Hernández Romero, Delia: QINO-P4-O
Hernández Santoyo, Alejandra: Comité Evaluador de Trabajos
Hernández Vázquez, Edith: Asistente
Hernández, Diego: Comité Evaluador de Trabajos
Hernández, Stephanie: QPNT-E4-C
Hernández-Barragán, Angelina: QORG-P4-O
Hernández-García, Luis: QPOL-P2-C, QORG-P5-C, QAMB-E2-C

Hernández-Rodríguez, Maricarmen: QMED-P2-C, QMED-P1-O
Herrera de Jesús, Sugely Edith: QALI-E4-C
Herrera Ordóñez, Jorge: QPOL-P4-C
Hess, Henry: Simposio
Hilario Martínez, Jazmín Ciciolil: QMED-P3-C, QORG-P25-C, QORG-P23-C, QPNT-P1-O, QPNT-P4-C, QMED-P4-C
Huamaní, José: QAMB-P2-C
Huang, Fengyang: BIOQ-P1-O
Huerta Flores, Ali Margot: Premio RIF
Huerta Laviorie, Raúl: EDUQ-P19-C, QBIN-P2-C
Huerta Valencia, Carlos Alberto: EDUQ-P3-C

I

Ibáñez Chávez, Carlos Alberto: EDUQ-P14-O
Ibáñez Cornejo, Jorge G.: EDUQ-P1-O, Evaluador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos,
Ibargüengoitia Cervantes, Martha Elena: EDUQ-P1-O
Ibarra Alvarado, Ilich Argel: QORG-P6-C, QORG-P5-O, QORG-P6-O, QMAT-P4-C
Ibarra, Israel S.: QTyC-P3-C
Ibarra-Vázquez, María Fernanda: QOME-P2-O
Irene Calvario Rivera, Claudia: QAMB-P6-C
Ireta, Joel: Simposio
Islas Jácome, Alejandro: QORG-P6-C, QORG-P6-O, QORG-P5-O, QANA-P4-C, Evaluador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos
Islas Rodríguez, Mariana: BTEC-E2-C

J

Janardan Pawar, Tushar: QORG-P14-O
Jaramillo Alcantar, Adriana: EDUQ-P4-C, EDUQ-P7-O, QSUS-E5-C,
Jaramillo Quintero, Lidia Patricia: BIOQ-E2-C, Evaluador CNCE
Jáuregui Jáuregui, Jesús Antonio: EDUQ-P23-O, Evaluador CNCE
Jazcilevich Diamant, Aron: QAMB-P1-O
Jesús Moo-Yam, Víctor Manuel: ELEQ-E6-C
Jiménez Castro., Alin Arizbeth: EDUQ-P2-C
Jiménez Halla, José Oscar Carlos: Comité Evaluador de Trabajos
Jiménez Juárez, Rogelio: QMED-P2-O, QMED-E8-C, QMED-E9-C
Jiménez Montejó, Fabiola Eloisa: QORG-P11-C, Comité Evaluador de Trabajos
Jiménez Morales, Willmann Antonio: QANA-P2-C
Jiménez Pérez, Carlos: QTyC-P5-C
Jiménez Sandoval, Omar: QMAT-P4-O
Jiménez-Barrera, Rosa Martha: QMAT-P7-C, QMAT-P2-O, QORG-P10-C
Jin, Zhendong: QPNT-P1-O
Josafat Rangel, Uriel: QTyC-P2-C
Juan de la Cruz, Zavala Reyes: QAMB-P1-O
Juárez López, Guillermo: Comité Evaluador de Trabajos
Juárez Martínez, María de Lourdes: Asistente
Juárez, Carlos: EDUQ-P18-C
Juárez, Jorge R.: QORG-P16-C, QORG-P17-C
Jurado-Vázquez, Tamara: QMAT-P4-C

K

K. Nieto, Nancy: QTyC-P3-C
Kantún, Nuvia: QORG-P16-O
Kaveti, Bhavna: QORG-P20-C, QORG-P27-C
Kishore, Kranthi G.: QORG-P21-C
Kurva, Mahanandaiah: QORG-P22-C, QORG-P19-C

L

Landeros Mejía, Alan Paulus: QSUS-P1-O
Lara Corona, Víctor Hugo: QMAT-P2-C
Lara Ochoa, José Manuel Francisco: Simposio
Lázaro Bautista, Jessica Lisset: ELEQ-E8-C
Leal López, Karla Ivette: QPNT-P6-C
Leal Vaca, Julio César: QSUS-P1-O
Lejarazo Gómez, Eva Florencia: EDUQ-P1-C
León Cedeño, Fernando: EDUQ-P20-O, EDUQ-P19-O
León Paredes, Yolia Judith: Asistente
Letchipía De León, Consuelo: Comité Evaluador de Trabajos
Leyte Lugo, Martha: QMED-P9-C, QMED-P7-C, Evaluador CNCE
Leyva Ramos, Elisa: QORG-E4-C, QORG-E8-C
Leyva, Juan: BTEC-E1-C
Licona Cabrera, Gabriela: QORG-P17-O
Lili, Abril: FISQ-P2-C
Lima, Enrique: QMAT-P4-C
Lira-Rocha, Alfonso: QORG-P9-O, Evaluador CNCE
Llano, Mercedes: EDUQ-P13-O
Lobato García, Carlos Ernesto: Comité Evaluador de Trabajos
Lomas Romero, Leticia: QMAT-E3-C
López Acosta, Izanami: QAMB-P5-C
López Alcántara, Ruth: ELEQ-E7-C
López Ángeles, Hannia Janet: QSUS-E4-C
López Balderas, Juan Eduardo: BIOQ-P1-O
López Bello, Estheisy: QAMB-P2-O
López Cantú, Diana: FISQ-E2-C
López Castillo, Guiee Niza: QORG-E16-C
López Castro, Yliana: Comité Evaluador de Trabajos
López Correa, Carolina: QORG-P5-C, QPOL-P2-C
López Cortés, José Guadalupe: Simposio
López Figueroa, Luis Rodrigo: QALI-E3-C
López Guerra, Alexis Eduardo: QINO-E1-C
López Herrera, Erik Alejandro: QORG-E15-C, QPNT-E5-C
López Jiménez, Jorge A.: QOME-P1-C, QINO-P1-C, QINO-P2-C
López Jiménez, Sergio Jesús: ELEQ-P2-C
López Olivares, Guadalupe: QAMB-P3-C, QAMB-P4-C
López Portilla, Víctor Manuel: QORG-E13-C, QORG-E14-C
López Ramírez, Simón: FISQ-P1-C
López Rodríguez, María Fernanda: QALI-E4-C
López Santiago, Norma Ruth: EDUQ-E1-C, EDUQ-E2-C
López Suero, Carolina: EDUQ-P1-O
López-Azpeitia, Sergio: QOME-P2-O
López-Reyes, Morelia Eunice: QOME-P2-C
López-Tercero, José Antonio: HISQ-P1-C
López-Zamora, L.: BTEC-P1-O
Loredo Carrillo, Silvia Elena: QORG-E8-C, QORG-E4-C

Lozano Camargo, María Luisa: Comité Evaluador de Trabajos
Lozano Montante, Jorge Luis: QAMB-E2-C, QORG-P5-C
Lucas, Bernardo: QALI-P1-O
Luján Montelongo, Jesús Armando: QORG-P11-O, QORG-E6-C, Evaluador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos, QORG-E2-C, QPNT-P2-C
Luna Canales, Irene Carolina: QMED-E2-C
Luna Flores, Eduardo: QPOL-E1-C
Luna Morales, Félix: QPNT-P4-C, QMED-P4-C, QMED-P3-C, Luna Ortega, Linda Alzucena: QANA-P4-C
Luna Sandoval, María Guadalupe: Simposio-MESA
Luna, Héctor: QMED-P5-C, QORG-P13-C
Luz Camacho, Rosa: QTyC-P2-C

M

Macías Jiménez, Ana Perla: QMED-P7-C
Madrigal Peralta, Domingo: QORG-P1-O, Comité Evaluador de Trabajos
Magaña Reyes, Miguel: QAMB-P10-C, QAMB-E3-C
Mailliux, Patrick: BIOQ-P1-O
Maldonado Carranza, Rony Alexis: QORG-E7-C
Maldonado Rivas, Pablo Javier: ELEQ-P3-O, ELEQ-P1-O
Manuel Tarín Ramírez, Jesús: EDUQ-P17-C
Manuel Vásquez, José: QTyC-P2-C
Manzanilla Viveros, Brenda: QTyC-P4-O
Maqueda Bojorquez, Deyanira Janette: QMAT-E5-C
Marcos-Fernández, Ángel: QPOL-P5-C
Mares Martínez, José Gregorio: EDUQ-P17-O
María Martínez, Luz: FISQ-E2-C
Marín Pérez, Martha: EDUQ-P14-O
Márquez López, Elizabeth: QINO-P4-O
Márquez Villa, José Martín: BTEC-E4-C
Marroquín Flores, Jazmín: QINO-P4-O
Martin Guaregua, Nancy: CATL-P1-C, Evaluador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos
Martín-Arrieta, Erika: QORG-P9-O
Martínez Barrera, Gonzalo: QMAT-P3-O
Martínez Calderón, Luz María: QMED-E7-C
Martínez Cruz, Graciela: EDUQ-P7-C
Martínez Flores, Héctor Eduardo: Comité Evaluador de Trabajos
Martínez Fuentesvilla, Magdalena Estefanía: QRYA-P1-C
Martínez García, María Isabel: QORG-E13-C, QORG-E14-C
Martínez Gil, Ana: QMED-P1-C
Martínez Hernández, Luis Miguel: ELEQ-E4-C
Martínez Madrid, Miguel: ELEQ-E7-C
Martínez Mayorga, Karina: Comité Evaluador de Trabajos
Martínez Mora, Eder I.: QORG-P4-C
Martínez Pabello, Pável Ulianov: EDUQ-P11-C
Martínez Reyes, Claudia Adriana: QAMB-P10-C, QAMB-E3-C
Martínez Saldivar, Javier: QRYA-E1-C
Martínez Trejo, Luann Gissell: QPNT-P5-C
Martínez Zaldivar, Alejandro: QORG-P18-C
Martínez Zapata, Orlando: QRYA-E1-C
Martínez, Ana: QMAT-P4-C
Martínez, Cecilia: FISQ-E2-C
Martínez, Daniela: QORG-P3-C

Martínez, Isabel: QMED-P3-C, QMED-P4-C
Martínez-Gudiño, Gelacio: QORG-P4-O
Mata García, Moisés: QPNT-E2-C
Maubert Cruz, Mariana: QCYS-P1-C
Maya Cruz, Aldo Gabriel: QTyC-P6-C
Medina Gómez, Cristian Johan: QORG-P24-C
Medrano Valenzuela, Felipe: EDUQ-P17-O
Meinguer Ledesma, Jorge: EDUQ-P15-C, Simposio-MESA
Mejía Barradas, César Miguel: BIOQ-P2-C
Meléndez Balbuena, Lidia: QAMB-P3-C, QAMB-P4-C
Meléndez Bustamante, Francisco Javier: QTyC-E4-C
Meléndez González, Zabdiel: QORG-P18-C
Meléndez Rodríguez, Myriam: QORG-P7-C, QORG-P8-C
Meléndez-Pérez, Rosalía: QALI-E1-C, QALI-E2-C, QALI-E3-C,
Melgoza Ramírez, Luis Javier: QMED-E10-C
Méndez Medina, Julio Cesar: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C
Méndez Pérez, Jessica Berenice: EDUQ-P4-C
Méndez Stivalet, José Manuel: EDUQ-P20-O, Comité Evaluador
de Trabajos
Méndez-Cuesta, Carlos Alberto: Comité Evaluador de Trabajos
Mendieta Moctezuma, Aarón: QORG-P11-C
Mendoza Bautista, Alejandro: QORG-P7-C, QORG-P8-C
Mendoza Figueroa, Humberto L.: QPNT-P2-C
Mendoza Jiménez, David Alberto: QORG-P18-C
Mendoza Muñoz, Néstor: Curso
Mendoza Sánchez, Pablo I.: QMED-P1-O
Menes Arzate, Martha: EDUQ-P19-O, EDUQ-P20-O, Comité
Evaluador de Trabajos
Mera Jiménez, Elvia: QMED-P1-O
Meza León, Rosa Luisa: QORG-P1-C
Meza López, María Magdalena: QAMB-P6-C
Meza, William: QPNT-P1-C
Miguel Olivares, José Luis: QALI-E1-C
Minor Pérez, Esteban: EDUQ-P18-O
Miranda Ruvalcaba, René: QORG-E18-C, QSUS-P2-C, QMED-P1-O,
QTyC-E2-C, QSUS-P3-C, QMED-P2-C, FISQ-E1-C
Moctezuma Velázquez, Edgar: Asistente
Moggio, Ivana: QMAT-P7-C
Molina Becerra, Virginia: QMED-E4-C
Molina Cervantes, Hiosahandy: QMED-E4-C
Molina Estrada, Daniela: QPNT-E3-C
Molina Sevilla, Paola: EDUQ-P12-C, EDUQ-P14-C,
EDUQ-P13-C
Monroy Nicolás, Ilse Daniela: QORG-E17-C, QORG-P13-O,
QORG-E16-C,
Monroy-Guzmán, Fabiola: QNUC-P1-O, QNUC-P2-C,
QMAT-P1-O, Comité Evaluador de Trabajos
Montalvo Ruvalcaba, José Alberto: QTyC-E2-C
Montes Rojas, Antonio: ELEQ-E2-C
Montiel Montoya, María de los Ángeles: EDUQ-P4-O,
EDUQ-P9-C
Mora Martínez, David Antonio: QORG-E11-C, QORG-E12-C
Mora Mora, Jennyfer Yuliana: QMAT-E1-C
Mora, Yolanda: QMED-E1-C
Morales Cueto, Rodrigo: QORG-P24-C, QORG-P10-O

Morales Galicia, Marina Lucia: EDUQ-P2-C, EDUQ-P3-C,
EDUQ-P4-C, EDUQ-P5-C, QSUS-E5-C
Morales Hernández, Claudia Erika: EDUQ-P22-O, Curso
Morales Martínez, José Luis: BTEC-P1-O
Morales Muñoz, Ulises: QRYA-P1-C
Morales Ríos, Edgar: Simposio
Morales Sánchez, Eduardo: Comité Evaluador de Trabajos
Morales Treviño, Luis Román: QMAT-E5-C
Morales, Juan Guillermo: QSUS-P2-O
Morales-Ríos, Martha S.: QORG-P4-O, QMED-E1-C
Morales-Salazar, Ivette: QANA-P4-C
Moran-Palacio, Edgar: QPOL-P2-C
Morfin Loyden, Lilian: QALI-P2-C
Morga de la Cruz, Jennifer Viraney: FISQ-E1-C
Moyers Montoya, Edgar: QTyC-E2-C, QORG-E18-C, FISQ-E1-C,
Múgica Álvarez, Violeta: QAMB-P10-C, QAMB-E3-C,
QAMB-P2-O, Simposio, Comité Evaluador de Trabajos
Muñoz Bedolla, Rafael: QAMB-P4-C
Muñoz Galván, Martha: Asistente

N

Nava Alonso, Fabiola: QMET-P2-O
Nava Andrade, Karina: QOME-P2-C
Nava Ocampo, Ma. Guadalupe: QMED-E6-C
Nava Sierra, Alejandro: QINO-E2-C
Navarro- González, Rafael: EDUQ-P11-C, EDUQ-P12-C, EDUQ-
P14-C, EDUQ-P13-C
Navarro, Rodrigo: QPOL-P5-C
Navarro-Rodríguez, Jessica Berenice: QMED-E3-C
Negrón Silva, Guillermo Enrique: QORG-P12-C, QMAT-E3-C,
QMAT-E5-C, ELEQ-P3-C
Negrón-Mendoza, Alicia: Comité Evaluador de Trabajos
Nguyen, Andy N.: QBIN-P2-C
Nicolás Vázquez, María Inés: QMED-P2-C, QORG-E18-C,
QTyC-E2-C, FISQ-E1-C, QMED-P1-O
Nochebuena Hernández, Jorge Alberto: QTyC-P3-O,
QOME-P3-O, Evaluador CNCE,
Noguez Córdova, María Olivia: QSUS-P2-C, QSUS-P3-C
Noriega Bernechea, Jaime Pio: FISQ-P1-C, FISQ-P2-C
Noriega Luna, Berenice: QAMB-P3-O, QSUS-P1-O,
Comité Evaluador de Trabajos,
Novelo Torres, Alma Miriam: EDUQ-P18-C

O

Obaya Valdivia, Adolfo E.: Coordinador CNCE
Obregón Mendoza, Marco Antonio: QPNT-P1-C
Ocampo Flores, Ana Lilia: QANA-P3-C
Ocampo-Pérez, Raúl: CATL-P1-O
Ocharan Hernández, María Esther: BIOQ-P1-O
Ochoa Reséndiz, David: FISQ-P1-O
Ochoa Terán, Adrián: QORG-P10-O
Olivas, Amelia: QORG-P1-O
Olivera, Leticia: QORG-P16-O
Oliveros-Cruz, Saray: QPNT-P2-C
Olshansky, Lisa: QBIN-P2-C
Olvera Guillén, Roberto: QPOL-P4-C

Ontiveros Rodríguez, Julio César: QORG-P7-O
Ontiveros Rosales, Magdalena: ELEQ-P1-C
Ordóñez Palacios, Mario: QORG-P10-O, QORG-P9-C
Orea, María L.: QORG-P17-C, QORG-P16-C
Orozco-Valencia, Ulises: QOME-P3-O
Orrantía Cavazos, José Ramón: EDUQ-P16-O
Ortega Gaytán, Zuleyma Selene: QMED-P2-C
Ortega Jiménez, Fernando: QORG-P18-C, Comité Evaluador de Trabajos
Ortega Juárez, Mariana: BTEC-E1-C
Ortiz Lara, Noemí: QAMB-P7-O
Ortiz Meza, Luis Octavio: Asistente
Ortiz Murillo, Julio: BTEC-E3-C
Ortiz, Leonardo: QCYS-E1-C
Ortiz-Frade, Luis A.: ELEQ-P6-O, ELEQ-P5-O, QBIN-P1-C,
Ozuna López, César: Comité Evaluador de Trabajos

P

Pacheco Hernández, Ma. de Lourdes: BIOQ-P4-C
Pacheco, Sandy: QTyC-E1-C
Padilla Martínez., Itzia Irene: QMED-P6-C, QMED-P8-C
Padilla Velasco, Ana Lilia: QAMB-P3-C
Padilla Zuñiga, Alberta Jaqueline: QMAT-P2-C
Padilla, Rosa: QOME-P4-O
Padilla-Herrera, Braian: QALI-P2-C
Padua Ahumada, Carlos: QALI-E4-C
Palacios Alquisira, Joaquín: QPOL-P1-O, Simposio
Palacios Espinosa, Juan Francisco: QMED-P9-C, QMED-E10-C,
QMED-P7-C, QTyC-P4-C
Palao-Suay, Raquel: QMED-P10-C
Palma Jaimes, Jorge Luis: QAMB-P10-C, QAMB-E3-C
Palmer, Amy: Plenaria
Panuncio Vicente, Andrés: QALI-P2-C
Páramo Figueroa, Víctor Hugo: QAMB-E3-C
Páramo Figueroa, Víctor Hugo: QAMB-P10-C
Paredes, Ana: FISQ-P3-O
Pech Pech, Ildefonso Esteban: QPOL-P1-C, ELEQ-P1-O
Peláez Cuete, Patricia: Asistente
Penierres Carrillo, José Guillermo: Comité Evaluador de Trabajos,
QORG-P18-C

Peña Álvarez, Araceli Patricia: Simposio
Peña Cabrera, Eduardo: QORG-P14-O
Peña López, Angelica Jocelyn: QSUS-P1-C
Peña Rodríguez, Rodolfo: QINO-P3-O
Perea Cantero, Rodolfo Alberto: EDUQ-P17-C, EDUQ-P16-C,
EDUQ-P10-C,
Perea Rodríguez, Rosa Bertha: EDUQ-P17-C, EDUQ-P16-C
Pérez Aguirre, Elda Gabriela: HISQ-P1-C
Pérez Ángeles, Alejandra: QSUS-E4-C
Pérez Ángeles, Jesús Alberto: QTyC-E1-C
Pérez Berumen, Catalina M: QORG-E7-C
Pérez Carrasco, Maricarmen: QTyC-E4-C
Pérez Damián, Guillermina: QSUS-E5-C
Pérez Fernández, Daniel Ignacio: QMED-P1-C
Pérez González, Adriana: QTyC-P1-O
Pérez Hermosillo, Isaac Jhonatan: QCYS-P1-C

Pérez López, Tezozomoc: ELEQ-E6-C, QMAT-E6-C, QMAT-E7-C
Pérez Martín, Concepción: QMED-P1-C
Pérez Martínez, Diego: QMAT-E3-C
Pérez Moreno, Fidel: Comité Evaluador de Trabajos
Pérez Ontiveros, Alfredo: BIOQ-P1-O
Pérez Quiroz, José Trinidad: ELEQ-E6-C, ELEQ-E7-C
Pérez Valencia, Paulina: ELEQ-E1-C
Pérez Villanueva, Jaime: QMED-P9-C, QMED-E10-C,
QMED-P7-C, QTyC-P4-C, Evaluador CNCE
Pérez Zaragoza, Kevin: QPOL-P4-C
Pérez, Nancy Adriana: QMAT-P2-O, QTyC-E3-C, QPOL-E1-C,
Pérez-González, Cuauhtémoc: QORG-P13-C
Pérez-Rojas, Nadia A.: QORG-P4-O
Pharande, Shirikant G.: QORG-P20-C, QORG-P19-C,
QORG-P21-C, QORG-P27-C, QORG-P22-C
Pilotzi Xahuentitla, Hugo: QORG-P17-C
Piña Morales, Verónica: EDUQ-P7-C
Pioquinto Maqueda, Eder: QSUS-E1-C
Pizano, Orlando: QANA-E1-C
Polindara García, Luis Ángel: QORG-P14-C, QORG-P15-C,
QORG-E10-C, QORG-E9-C, QPNT-P2-C
Ponce García, Xochitl Citlali: QMAT-E7-C
Porro, Silvia: Plenaria
Posadas Torrentera, Yanahi: Comité Evaluador de Trabajos
Poznyak, Tatiana: QAMB-P4-O, QAMB-P5-O
Preciado Rivera, Nahiel Iyeida: QMED-E7-C
Prieto Berguistáin, Iñigo: Curso
Puga Medina, Carlos Francisco: QOME-P2-C
Pujol Pozo, Alberto Alejandro: QMAT-P1-O

Q

Quevedo Partida, Iván Rafael: QAMB-P6-O
Quezada-Soto, Andrea: QORG-P21-C
Quintana Zavala, Delia: Asistente
Quintanar Guerrero, David: Curso
Quintero Cortez, Leticia: QORG-P1-C
Quinto Hernández, Alfredo: FISQ-P1-O, Evaluador CNCE
Quiroz Cardoso, Oscar: FISQ-P1-O

R

Rafael Quevedo, Iván: QAMB-P6-O
Ramírez Barraza, Ana Karen: EDUQ-P5-C
Ramírez Cisneros, Ma de los Ángeles: Evaluador CNCE
Ramírez González, Sarai: QORG-E15-C, QPNT-E5-C
Ramírez López, Sandra Cecilia: QORG-P19-C, QORG-P20-C
Ramírez Murrieta, Marco Antonio: BTEC-E3-C
Ramírez Oliva, Eulalia: QRYA-P1-C, Evaluador CNCE
Ramírez Palma, Lillian Gisela: QTyC-P2-O
Ramírez Rodríguez, Atemoc Imanol: QMAT-E4-C
Ramírez Salgado, María del Rocío: EDUQ-P7-C
Ramírez Silva, María Teresa: Comité Evaluador de Trabajos
Ramón Sosa Baz, Miguel: QMAT-E7-C
Ramos Aguilar, Marco Antonio: EDUQ-P4-C
Ramos Hernández, Rodrigo Rafael: QPNT-E1-C
Ramos Morales, Fernando Rafael: QPNT-E1-C
Ramos, Norma: QORG-P5-C

- Rangel García, Jesús: QINO-P2-C
Rangel Rangel, María Dolores: Asistente
Rangel-Salas, Irma Idalia: QOME-P2-C, QOME-P2-O, Evaluador
CNCE, Comité Evaluador de Trabajos
Rea, Miguel Ángel: Comité Evaluador de Trabajos
Reber, Christian: QINO-P1-O
Rebolledo Chávez, Juan Pablo Francisco: ELEQ-P5-O
Rebollo Paz, Jacqueline: EDUQ-P10-O, EDUQ-P8-C
Redón de la Fuente, Rocío: Simposio
Reina Tapia, Miguel: QINO-P2-O
Rentería Gómez, Manuel Alejandro: QORG-P21-C,
QORG-P22-C, QORG-P20-C
Rentería Gómez, Miguel Ángel: QORG-P28-C, QORG-P21-C,
QORG-P27-C, QORG-P20-C
Resendiz Acevedo, Karen: QBIN-P1-C
Reyes Arellano, Alicia: QORG-P17-O
Reyes Astivia, Jesús Eliseo: QMAT-P3-O
Reyes Cárdenas, Flor de María: EDUQ-P13-O
Reyes Chan, Duina Guadalupe: ELEQ-E6-C, ELEQ-E7-C
Reyes Domínguez, Iván Alejandro: QMET-P1-O
Reyes López, Ottmar Raúl: Comité Evaluador de Trabajos
Reyes Medel, Alejandro: CATL-P1-O
Reyes Navarrete, María Guadalupe: QAMB-E1-C
Reyes Pérez, Martín: Comité Evaluador de Trabajos
Reyes Rivera, Jorge Antonio: QMAT-P6-C
Reyes Rodríguez, Julio Alberto: QMED-P1-C, QORG-P15-O
Reyes Sánchez, Laura Bertha: Comité Evaluador de Trabajos
Reyes, Lino: FISQ-P2-C
Reyes, Margarita: QMAT-E2-C
Reyes-Rangel, Francisco: QORG-P9-O
Reyna Alanis, Daniela: QMED-E5-C
Reyna Medina, Luis Alberto: QMAT-P1-C, QPOL-P2-O
Reyna, Antonio: EDUQ-E2-C
Reynaga Peña, Cristina: EDUQ-P1-O
Rico García, Diana: QPOL-P3-C
Rincón Arce, Sonia: EDUQ-P5-C
Ríos Gómez, María Yolanda: QPNT-E4-C, QPNT-E3-C
Ríos Moreno, Gustavo: QALI-P1-C
Rius Alonso, Carlos A.: Simposio, QORG-E3-C, QORG-E5-C,
Coordinador CNCE, Comité Evaluador de Trabajos
Rivas López, Christopher Emmanuel: QOME-P1-C
Rivas Morales, Catalina: QPNT-P6-C
Rivas, Bernabé: QMED-P10-C
Rivera Antonio, Astrid Mayleth: QMED-P6-C
Rivera Martínez, María Guillermina: QOME-E1-C
Rivera Sánchez, Gildardo: Simposio
Rivera, Margarita: QMAT-P4-O
Roa De La Fuente, Luis Fernando: Comité Evaluador de Trabajos
Robles García, Juvencio: QTyC-P4-O
Rocha Botello, Gabriela: QPOL-P4-C
Rodas, Oscar: QMED-E8-C
Rodolfo Suárez Castillo, Oscar: QORG-P8-C, QORG-P7-C
Rodríguez Acosta, Maricela: QPNT-E5-C
Rodríguez Ávila, José Antonio: Comité Evaluador de Trabajos,
QANA-P1-C, QTyC-P3-C
Rodríguez Castrejón, Ulises Emiliano: QSUS-P1-O, QAMB-P3-O
Rodríguez Córdoba, William Ernesto: QORG-P24-C
Rodríguez Gómez, Francisco Javier: ELEQ-P4-C, ELEQ-P3-C,
ELEQ-P1-C,
Rodríguez Hernández, Annia: FISQ-P1-O
Rodríguez Ramírez, María Esther: EDUQ-P23-O
Rodríguez Romero, Adela: Plenaria
Rodríguez S., Julia Liliana: QAMB-P4-O, QAMB-P5-O,
CATL-P2-O,
Rodríguez Sierra, Juan Carlos: BTEC-E4-C
Rodríguez Suárez, María Guadalupe: QMED-P2-C
Rodríguez Tzompantzi, Tomasa: QORG-P1-C
Rodríguez Villar, Karen: QTyC-P4-C
Rodríguez, Fernando: Comité Evaluador de Trabajos
Rodríguez, Olivia: EDUQ-P21-O
Rodríguez, Rossana: QORG-P16-O
Rodríguez-Molina, Braulio Víctor: Simposio
Rojas Lima, Susana: Comité Evaluador de Trabajos
Rojas-Hernández, Alberto: QANA-P4-C, Coordinador CNCE,
Comité Evaluador de Trabajos
Romero Cano, L. Alberto: CATL-P1-O
Romero Nava, Rodrigo: BIOQ-P1-O
Rosa Aguilar, María: QMED-P10-C
Rosales Hernández, Martha Cecilia: QMED-P6-C
Rosales Rivera, Mario Alfonso: Comité Evaluador de Trabajos
Rosales-Hoz, María del Jesús: QOME-P3-O
Rosas Pérez, Irma: QAMB-P1-O
Rosas Sánchez, Alfredo: Comité Evaluador de Trabajos
Ruiz Azuara, Lena: QBIN-P1-O, QINO-P2-O, QINO-E1-C,
QTyC-P2-O, QBIN-P1-C, QINO-E2-C, Evaluador CNCE
Ruiz Desales, Jasiel Antonio: QAMB-P5-O, QAMB-P4-O
Ruiz Escareño, Paulo César: Asistente
Ruiz Gómez, Miguel Ángel: Comité Evaluador de Trabajos
Ruiz Solorio, Gerardo: Simposio
Ruiz Suárez, Luis Gerardo: QAMB-P1-O
Ruíz, Citlali: EDUQ-P7-O

S

- Saavedra del Rayo, Patricia: Taller
Sáenz Galindo, Aidé: Comité Evaluador de Trabajos
Sáenz López, Jesús David: ELEQ-E6-C
Sagar, Robin: Comité Evaluador de Trabajos
Salazar Bello, Ángel Ismael: QORG-E6-C
Salazar Guzmán, Antonio: QANA-E1-C
Salcedo Luna, María C.: QMAT-P5-C, QMAT-P6-C, QMAT-E1-C
Salcedo Velasco, Julieta: EDUQ-E1-C
Saldívar Hernández, Analilia: EDUQ-P14-O
San Román, Julio: QMED-P10-C
Sánchez Aguilar, Miguel Ángel: Curso
Sánchez Carmona, Fernanda: QALI-E4-C
Sánchez Carmona, Miguel Ángel: ELEQ-P2-C
Sánchez Gómez, Jahaziel Alberto: ELEQ-E5-C
Sánchez Graillet, Luis Avelino: EDUQ-P15-O, EDUQ-P16-O
Sánchez Hernández, Orlando Andrés: CATL-P2-O
Sánchez Huerta, Norma Angélica: Taller

- Sánchez Martínez, Ma. Cristina: EDUQ-P16-C, EDUQ-P17-C, EDUQ-P10-C, EDUQ-P6-C
Sánchez Medina, Alberto: QPNT-E1-C
Sánchez Mendoza, Celia: EDUQ-P16-O, EDUQ-P15-O
Sánchez Muñoz, Grecia Katherine: QORG-P9-C
Sánchez Obregón, Rubén Trinidad: Comité Evaluador de Trabajos
Sánchez Quiterio, Mariana: BTEC-E2-C
Sánchez Ríos, José L.: EDUQ-P10-C, EDUQ-P16-C, EDUQ-P17-C
Sánchez Robles, Angela Ixama: QAMB-P4-C
Sánchez Sancho, Francisco: QORG-P15-O
Sánchez Zavala, Maricruz: QORG-P8-C
Sánchez, Gloria: Comité Evaluador de Trabajos
Sánchez, Manuel: QORG-P25-C
Sánchez-Anguiano, Ma. Guadalupe: QMAT-P2-O, QPOL-E1-C
Sánchez-Cabrera, Gloria: QOME-P1-O
Sánchez-Chávez, Anahí C.: QPNT-P2-C, QORG-P15-C, QORG-E10-C
Sánchez-García, Roberto: QORG-P5-C
Sánchez-González, Elí: QMAT-P4-C
Sánchez-Mendoza, Ernesto: QORG-P13-C
Sánchez-Sánchez, Manuel: QMAT-P4-C
Sánchez-Serratos, Mayra A.: QMAT-P4-C
Sandoval Ramírez, Jesús: Premio AMR, QORG-P16-O, QORG-P25-C, QMED-P3-C, QORG-P13-O, QORG-P23-C, QORG-E16-C, ORG-E17-C, QORG-P26-C, QPNT-P1-O, QPNT-P4-C, ORG-E13-C, QORG-E15-C, QPNT-E5-C, QORG-E11-C, QORG-E12-C, QORG-E14-C, QMED-P4-C
Sanjuan-Galindo, Rene: QAMB-E2-C
Santillán Pérez, Ricardo: QAMB-P4-O
Santillán, Rosa Luisa: Comité Evaluador de Trabajos
Santos Santos, Elvira: EDUQ-P1-C
Santos Vázquez, Víctor: QRYA-E1-C
Santos-Lebroc, Frida: QMED-E3-C
Sartillo Piscil, Fernando: QORG-P1-C, Comité Evaluador de Trabajos
Saucedo-Anaya, Sonia Azucena: QMAT-P5-O
Schatz, George C.: Plenaria
Serafín Muñoz, Alma Hortensia: QSUS-P1-O, QAMB-P3-O, Evaluador CNCE
Serrano Maldonado, Jorge Alejandro: CATL-P3-O
Serrano Martínez, Francisco Javier: QORG-P7-O
Serrano, Horacio: QOME-P2-O
Siles Vargas, Karina: QMED-E4-C
Siles-Segura, Ubaldo: QMED-E3-C
Silva Cuevas, Carolina: QORG-E2-C, QPNT-P2-C
Silva Oliver, Guadalupe: EDUQ-P8-O
Silva Rosales, Diana Laura: QMED-E5-C
Silva Sánchez, Juan Luis: QOME-P3-O
Socorro Soto Mora, Emma: QAMB-P6-C
Solís Mendiola, Dolores Silvia: QMAT-P2-C, QMAT-P3-C
Solís Sainz, Juan Carlos: Comité Evaluador de Trabajos
Solís Santos, Melchor: QORG-P10-O, QORG-P24-C
Solorza Feria, Omar: Comité Evaluador de Trabajos
Soltero Reynoso, Gabriela De Jesús: QSUS-E3-C, QOME-P2-C, EDUQ-P11-O,
Soltero Sánchez, Jazmín del Rocío: ELEQ-E8-C
Soria Arteché, Olivia: presidente CNCE, QMED-P9-C, QMED-E10-C, QMED-P7-C, QTYC-P4-C
Soriano Águeda, Luis Antonio: QTYC-P5-O
Soriano Vázquez, Rodrigo: QMED-P4-C
Soriano, Manuel: QPNT-P1-C
Soriano-Ursúa, Marvin Antonio: QMED-P5-C
Sosa Baz, Miguel Ramón: QMAT-E6-C
Sosa Domínguez, Adrián: Comité Evaluador de Trabajos
Sosa Fernández, Plinio Jesús: Premio AMR
Sosa Vergara, Elvia T.: QINO-P1-C
Soto López, Ismael: QAMB-P3-C, QAMB-P4-C
Soto Mora, Emma Socorro: QAMB-P5-C, QAMB-P6-C
Soto Téllez, María de la Luz: QMAT-P5-C, QMAT-P6-C
Soto, Christian: BIOQ-P3-C, QAMB-P11-C
Soto, Víctor: QMAT-E4-C
Stadler, Alexander: TALLER
Suarez Castillo, Oscar R.: QSUS-E4-C
Suárez Corrales, Xenia Isabel: QPOL-P1-C
Suárez Souto, María Antonieta: BIOQ-P2-C
Suárez Torres, Sara: EDUQ-P1-C
Sun Kou, Rosario: FISQ-P3-O
- ## T
- T. Reyes, Angeles: QORG-P18-C
Tablada Aguilar, Yissel: QALI-E4-C, QMED-E3-C, QMED-E5-C,
Talavera Pech, William: QPOL-P1-C
Tamariz Mascarúa, Joaquín: QORG-P3-C, QOME-P4-O, QORG-P4-C, QORG-P11-C
Tapia Rodríguez, Diego: QORG-P18-C
Tapia Tapia, Melina: Comité Evaluador de Trabajos
Tarín Ramírez, Jesús Manuel: EDUQ-P16-C
Terán, Joel L.: QORG-P17-C, QORG-P16-C
Terrazas Rodríguez, José Eduardo: ELEQ-E5-C
Terrazas, Eduardo: ELEQ-E4-C, QCYS-E1-C
Tiburcio Báez, Jorge: QSML-P1-C, Simposio
Tlatelpa Romero, Beatriz: QORG-P23-C
Toro Blanco, Elizabeth: Asistente
Torre Bouscoulet, Luis: QAMB-P1-O
Torres Heredia, Víctor Elías: QINO-P4-O
Torres Mentado, Dulce María: QAMB-P3-C
Torres Rodríguez, Luz María: ELEQ-E2-C
Torres Rodríguez, Miguel: Simposio
Torres-Cardona, Mario D.: QPNT-P2-C
Tovar, Omar: FISQ-P3-O
Tovar-Miranda, Ricardo: QMED-P5-C, QORG-P13-C
Trejo Candelas, Luis Miguel: EDUQ-P15-O
Treviño Martínez, María Esther: QMAT-P1-C
Triana Cruz, Lizbeth: Asistente
Trigos Landa, Ángel Rafael: QPNT-E1-C
Trujillo Ferrara, José Guadalupe: Simposio, QMED-P5-C, QORG-P13-C
Trujillo, Joel: QMED-E1-C

U

Ulloa Gómez, Karen: QPNT-E2-C

V

Vaca Mier, Mabel: Simposio
Valdés, Cecilia: ELEQ-P1-O
Valdez, Jonathan: QORG-E1-C
Valdez-Rodríguez, Socorro: ELEQ-P1-C
Valencia Bravo, José Antonio: Curso
Valencia Esquivel, Carlos: BTEC-E2-C
Valencia Gutiérrez, Marvel Del Carmen: Comité Evaluador de Trabajos
Valencia Villegas, Fabiola: QORG-E9-C
Valenzuela Arellano, Ma Consuelo: Comité Evaluador de Trabajos
Valenzuela, Miguel: CATL-P2-O, Comité Evaluador de Trabajos
Valenzuela-Fiel, Jesús Rafael: CATL-P4-O
Vallapurackal, Jacy: QBIN-P2-C
Valle González, Octavio Adrián: QORG-P11-O, QORG-E6-C
Valle Hernández, Brenda Liz: QAMB-P2-O, Evaluador CNCE
Valle, Hernán: QMED-P10-C
Vallejos, Bianca: QCYS-E1-C
Vargas Alfaro, Vanessa: QPOL-E2-C
Vargas Hernández, Genaro: QORG-P7-C
Vargas Ramos, Mónica: QRYA-E1-C
Vargas Rodríguez, Anna: QORG-P16-C
Vargas Rodríguez, Paulina: QALI-P1-C
Vargas Rodríguez, Yolanda Marina: Comité Evaluador de Trabajos
Vásquez Pérez, José Manuel: QTyC-P6-C, QTyC-P3-C
Vázquez Amaya, Laura Yesenia: Premio RIF
Vázquez Briones, María del Carmen: QPNT-E2-C
Vázquez Cuecuecha, Oscar: QAMB-P6-C
Vázquez Guevara, Miguel A: QORG-P14-O, QORG-E7-C
Vázquez Lira, Gabriel: QORG-P11-C
Vázquez Martínez, José Óscar: ELEQ-E8-C
Vázquez Mayagoitia, Álvaro: Simposio
Vázquez Medrano, Rubén: QAMB-P6-O
Vázquez Mozencahuatzi, Marlene: QMAT-P7-C
Vázquez Rubio, Tania Atziri: ELEQ-E8-C
Vázquez, Miguel Ángel: QOME-P4-O
Vega López, Oscar Israel: ELEQ-E2-C
Vega Loyola, Miriam: EDUQ-P18-O
Vega Pineda, Fernando: BIOQ-P1-O
Vela Amieva, Alberto: QTyC-P3-O, QOME-P3-O, QTyC-P5-O, Coordinador CNCE
Vela, Diego: QANA-E1-C
Velasco Bejarano, Benjamín: QMED-P2-C
Velasco Calderón, José Carlos: QSUS-E2-C
Velasco Ramírez, Sandra Fabiola: QPOL-P3-C
Velázquez Juárez, Gilberto: QPOL-P3-C
Velázquez López, José Miguel: QPOL-P3-C
Velázquez Montes, Imelda: BIOQ-P3-C, QAMB-P11-C, QSUS-P1-C, Coordinador CNCE
Velázquez Vargas, Denisse: QORG-P12-C
Verastegui, Brisa: QTyC-P1-O
Vergara Arenas, Blanca Ivonne: QMAT-E3-C

Videa, Marcelo: FISQ-E2-C, QMED-E7-C, Comité Evaluador de Trabajos

Vilca Huarcaya, Gina Valeria: Asistente
Villa Ruano, Nemesio: QORG-P11-C
Villa, Fernando: QAMB-P2-C
Villagómez Ibarra, José Roberto: QAMB-P6-C
Villegas Gómez, Clarisa: QORG-P14-O
Viniestra Ramírez, Margarita: Simposio-MESA, CATL-P1-C
Viswanathan Mangalaraja, Ramalinga: QMED-P10-C
Vite Torres, Jaime: QMAT-P3-O
Viveros Cisneros, José Luis: QORG-P24-C
Viveros Valdez, José Ezequiel: QPNT-P6-C

W

Walls Pérez, Xavier: EDUQ-P11-C
Walter Pertino, Mariano: QPNT-P6-C

Y:

Yáñez-Soto, Bernardo: QMAT-P5-O
Yreta Rivera, Joseline Ixzel: QOME-E1-C

Z

Zamora Fuentes, José María: Simposio
Zamora Torres, Hugo: QORG-E14-C, QORG-E13-C
Zamorano Romero, Cosme: QPOL-P1-O
Zapién Serrano, Leonor: QAMB-P7-O
Zárate Guzmán, Ana Itzel: CATL-P1-O, Evaluador CNCE
Zárate Hernández, Luis Ángel: QTyC-P6-C
Zarza Becerra, Kevin Daniel: QORG-E5-C
Zavala Navarrete, Francisco Enrique: QPNT-E6-C
Zeferino Diaz, Reyna: QORG-P16-O, QORG-P25-C
Zepeda Vallejo, Luis Gerardo: QORG-P7-O, Comité Evaluador de Trabajos, QPOL-E2-C
Zuno Cruz, Francisco Javier: Comité Evaluador de Trabajos, QOME-P1-O
Zúñiga-Villarreal, Noé: QOME-P1-O, Comité Evaluador de Trabajos

¿QUIERES RECIBIR INFORMACIÓN DE LA SQM?

WhatsApp | 10:10 
Envía la palabra
"Alta + tu nombre" al
teléfono 55 2153 3329 ✓

Emailing | 10:10 
Recibe todas las actividades
académicas, ofertas, descuent-
os, becas, vacantes, etcétera en
tu correo electrónico. ✓

Redes Sociales | 10:10 
Búscanos en Facebook, Twitter,
Instagram y Youtube para conocer
todo lo que estamos haciendo. ✓



SQM | 10:10 
Realizo activides como:
jornadas académicas, webi-
nars, congresos nacionales e
internacionales, becas, entrego
premios nacionales para el
desarrollo y reconocimientos
de los químicos en el país. ✓

BSQM | 10:10 
Te invito a escribir artículos,
reseñas o infográfías, de
divulgación y publicarlos. ✓

JMCS | 10:10 
Es la revista oficial de la SQM con
artículos científicos, te invitamos
a publicar. ✓

¿Quieres que la SQM divulgue tu información académica por todos nuestros medios digitales e impresos?
¡Contáctanos!



www.sqm.org.mx



www.sqm.org.mx



CONTENIDO

Estimulación de la sintasa de óxido nítrico inducible y NADPH oxidasa en línea celular monocítica de humano	92
Efecto del ejercicio sobre la expresión de Glut2 y Glut5 en tejido adiposo y hepático en un modelo murino de obesidad.....	95
El Acetónido de Triamcinolona y Dehidroepiandrosterona combinadas potencian la citotoxicidad en fibroblastos 3T3-L1 y fibroblastos normales.....	100



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estimulación de la sintasa de óxido nítrico inducible y NADPH oxidasa en línea celular monocítica de humano

Karla Aidee Aguayo Cerón, Gisela Gutiérrez Iglesias, Claudia Camelia Calzada Mendoza. cccalthadam@yahoo.com.mx

1. Escuela Superior de Medicina- Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación.

Resumen

Los macrófagos como producto de su metabolismo producen especies reactivas de oxígeno y nitrógeno para eliminar microorganismos opsonizados por anticuerpos o por la fracción C3b. En este contexto, el NO actúa como una molécula efectora citotóxica del sistema inmune (Mosser, et al, 2008), y juega un papel importante en la inflamación crónica y autoinmunidad (Villa, et al, 2015). En cultivo celular de macrófagos humanos, se evaluó el efecto de dos estímulos: PMA y LPS en combinación con IFN- γ , sobre la actividad de iNOS, mediante la cuantificación de nitritos empleando la reacción de Griess. El estímulo de PMA, LPS e IFN γ administrados al mismo tiempo promueve mayor actividad de la iNOS.

Introducción

Los macrófagos son células elementales de la respuesta inmune innata que cumplen diferentes funciones como: erradicar restos de microorganismos, sustancias de desecho de los tejidos a través de la fagocitosis, liberar citocinas que favorecen la respuesta inflamatoria para neutralizar al agente patógeno, reparar el daño en los tejidos, y participar en la homeostasis. Para realizar estas actividades, los macrófagos adoptan diferentes fenotipos funcionales dependiendo de la estimulación del microambiente (Toniolo, et al, 2014). El fenotipo M1 es activado por vía clásica, por residuos de microorganismos en respuesta al IFN- γ en combinación con el factor de necrosis tumoral TNF- α (Koh & DiPietro, 2011), provocando efectos de tipo microbicidas, tumorocidas, y actúan como células proinflamatorias (Mosser & Edwards, 2008) liberando citocinas como: IL-6, TNF- α , IL-12, IL-16 e IL-8, lo que favorece la actividad de la sintasa de óxido nítrico inducible (iNOS) (Sierra-Filardi, 2010; Kawakami, et al, 2016). El otro fenotipo, el M2, se activa por una vía alterna con IL-4 y/o IL-3 y promueve el proceso antiinflamatorio (Villa, 2015; Toniolo, 2014). Estos macrófagos muestran mayor capacidad de endocitosis y fagocitosis, para lo cual activan el complejo enzimático NADPH oxidasa que genera especies reactivas de oxígeno (ROS), las encargadas de eliminar a los microorganismos fagocitados (Arango Rincón, et al, 2010; Vélez, et al, 2016).

Exposición

Los macrófagos se activan a través de diferentes vías dependiendo del estímulo que reciban microambiente en el que se encuentren, lo que les confiere la habilidad de adoptar diversos fenotipos. Esta característica se debe tener en cuenta cuando se quiere caracterizar una respuesta en este tipo de células en modelos *in vitro*. Por lo que se han desarrollado protocolos utilizando diferentes estímulos como el forbol-12-miristato-13-acetato (PMA) y vitamina D3 (VD3), lipopolisacárido (LPS) e IFN γ ; con el objetivo de favorecer un fenotipo específico y evaluar sus características morfológicas y funcionales. Sin establecer cuál es la mejor opción para inducir cada uno de los fenotipos.

Material y métodos

Para evaluar la actividad enzimática de macrófagos, se utilizó la línea celular THP-1 monocítica. Primero se cultivó en medio DMEM F/12 suplementado con 10% de suero fetal de bovino (SFB), en atmósfera de humedad, 5% CO₂ a 37°C en placa de 48 pozos a una densidad de 10x10⁴ células/pozo y se diferenciaron con PMA (60ng/ml). Posteriormente, se agregó PMA (100ng/ml), LPS (1 μ g/ml) e IFN γ (20ng/ml), y los tres estímulos juntos. En todos los grupos (n=6) las células se incubaron durante 24h con los estímulos. Transcurrido el paso anterior se recolectó el medio y se adicionaron 100 μ l del reactivo de Griess y se cuantificó a 520 nm; a las células adheridas en la placa, se agregaron 200 μ l de NBT (1 mg/ml de PBS) y se incubó en oscuridad a 37°C durante 2 h. A continuación, se realizaron dos lavados con PBS y se observaron por microscopía óptica para identificar cristales de formazán dentro de la célula, producto de la actividad enzimática NADPH oxidasa del macrófago. Posteriormente se eliminó el medio y se agregaron 100 μ l de DMSO y 70 μ l de KOH para medir la absorbancia a λ =620nm.

Resultados

Cuantificación de Nitritos por la reacción de Griess

El óxido nítrico se forma a partir de L-arginina, reacción que es catalizada por iNOS. La cuantificación indirecta de óxido nítrico se realizó mediante la reacción de Griess y se elaboró una curva estándar de nitrito. Para calcular las concentraciones de NO₂ de los cultivos celulares, se extrajeron 100 µl del sobrenadante de los cultivos y se colocó en una placa de 96 pozos y se obtuvieron las absorbancias, con base en la metodología antes descrita. Se aplicó una regresión lineal a los resultados y se calculó la concentración. Se observó que la mayor actividad celular se obtiene al aplicar los estímulos: PMA, LPS e IFN γ en conjunto, aumentando las concentraciones de NO₂ como consecuencia de la activación de iNOS (Figura 1A). Sin encontrar diferencia estadísticamente significativa entre los grupos administrados con los estímulos de forma individual.

Evaluación de la actividad NADPH oxidasa con ensayo de NBT

El efecto sobre la actividad de NADPH oxidasa fue evaluada a través del ensayo con NBT, en macrófagos incubados durante 24h con: PMA, LPS e IFN γ respectivamente, y en combinación. La evaluación se realizó con las absorbancias del medio resultado de la disolución de los cristales de formazán que se formaron durante la reducción del NBT. Se encontró que hubo mayor actividad enzimática en las células que fueron incubadas con los tres estímulos, con respecto a los grupos tratados con los estímulos de forma individual. Mientras que el grupo que fue estimulado con PMA mostró mayor actividad que el grupo estimulado con LPS e IFN γ (Figura 1B).

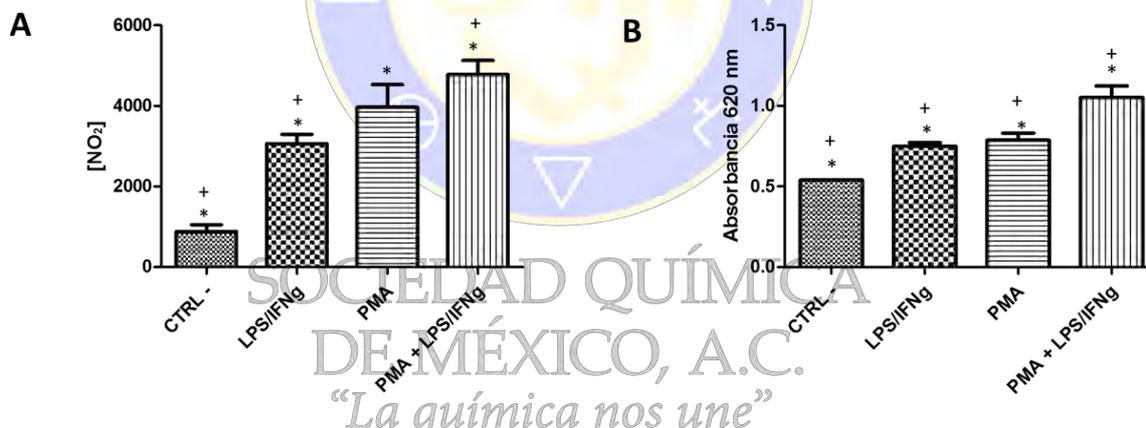


Figura 1 Evaluación de la actividad enzimática de los macrófagos. Los valores representan la media \pm DS, n=6; Las letras muestran diferencias estadísticamente significativas como sigue: * con respecto a Ctrl – que corresponden a célula que no recibieron estímulo; + con respecto al grupo al cual se administraron los tres estímulos. ANOVA ($p < 0.05$), análisis poshoc Tukey. A: Cuantificación de NO₂, a través de la reacción de Griess. B: Evaluación de la actividad NADPH oxidasa mediante la reducción de NBT. NO₂: nitrito; PMA: forbol-12-miristato-13-acetato, LPS: lipopolisacárido de *Escherichia coli*; IFN γ : interferón gamma.

Discusión

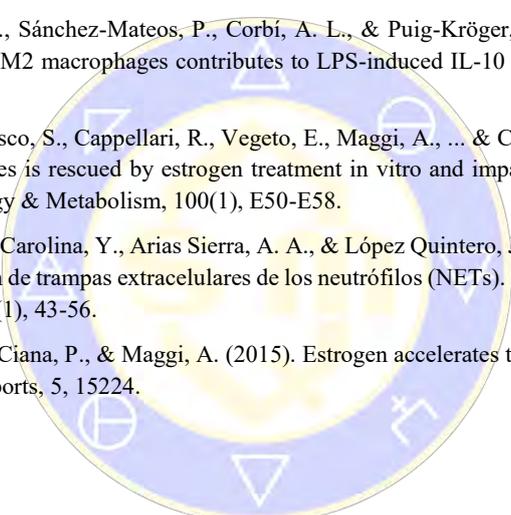
En este trabajo, tras la evaluación del efecto de tres estímulos: PMA, LPS e IFN γ se determinó que cuando los macrófagos son incubados durante 24h con los tres estímulos combinados se aumenta la actividad enzimática tanto de la iNOS como del complejo NADPH oxidasa, efecto que se reflejó en el aumento de la concentración de NO₂ y mayor formación de cristales de formazán intracelulares. Además, se encontró que el estímulo con PMA, favorece el fenotipo M1, el cual se caracteriza por una alta actividad de iNOS y formación de NO, que en este trabajo se midió de manera indirecta mediante la formación de NO₂, mientras que el estímulo con LPS disminuye esta actividad, favoreciendo al fenotipo M2.

Conclusiones

En las condiciones de cultivo que se establecieron en este trabajo: PMA favorece que el macrófago exprese un fenotipo tipo M1, mientras que el LPS el M2.

Bibliografía

- Arango Rincón, J. C.**, Gámez Díaz, L. Y., & López Quintero, J. Á. (2010). NADPH oxidase system: new challenges and perspectives. *Iatreia*, 23(4), 362-372.
- Kawakami, T.**, Kawamura, K., Fujimori, K., Koike, A., & Amano, F. (2016). Influence of the culture medium on the production of nitric oxide and expression of inducible nitric oxide synthase by activated macrophages in vitro. *Biochemistry and Biophysics Reports*.
- Koh, T. J.**, & DiPietro, L. A. (2011). Inflammation and wound healing: the role of the macrophage. *Expert reviews in molecular medicine*, 13, e23
- Mosser, D.M.** and J.P. Edwards, Exploring the full spectrum of macrophage activation. *Nat Rev Immunol*, 2008. 8(12): p. 958-69.
- Sierra-Filardi, E.**, Vega, M. A., Sánchez-Mateos, P., Corbí, A. L., & Puig-Kröger, A. (2010). Heme Oxygenase-1 expression in M-CSF-polarized M2 macrophages contributes to LPS-induced IL-10 release. *Immunobiology*, 215(9-10), 788-795.
- Toniolo, A.**, Fadini, G. P., Tedesco, S., Cappellari, R., Vegeto, E., Maggi, A., ... & Cignarella, A. (2015). Alternative activation of human macrophages is rescued by estrogen treatment in vitro and impaired by menopausal status. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 100(1), E50-E58.
- Vélez Tobón, G. J.**, Arrieta, R., Carolina, Y., Arias Sierra, A. A., & López Quintero, J. Á. (2016). Función del sistema NADPH oxidasa en la formación de trampas extracelulares de los neutrófilos (NETs). *Revista Cubana de Hematología, Inmunología y Hemoterapia*, 32(1), 43-56.
- Villa, A.**, Rizzi, N., Vegeto, E., Ciana, P., & Maggi, A. (2015). Estrogen accelerates the resolution of inflammation in macrophagic cells. *Scientific reports*, 5, 15224.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto del ejercicio sobre la expresión de Glut2 y Glut5 en tejido adiposo y hepático en un modelo murino de obesidad

Aguayo-Cerón Karla Aidee², Pérez-Ontiveros Alfredo¹, Vega-Pineda Fernando¹, López-Balderas Juan Eduardo¹, Patrick-Maillieux³, Ocharan-Hernández María Esther², Romero-Nava Rodrigo¹, Bravo Guadalupe³, Huang Fengyang¹ f_y_huang@yahoo.com

1. Hospital Infantil de México Federico Gómez-Laboratorio de Investigación en Farmacología y Toxicología.
2. Escuela Superior de Medicina- Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación.
3. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados CINVESTAV Unidad Coapa-Laboratorio número 3.

Resumen

En la actualidad la obesidad representa un problema de salud a nivel mundial y aunque se asocia con diferentes factores, se ha descrito a la dieta y el sedentarismo como causas principales de esta patología, la cual, además incrementa el riesgo de desarrollar enfermedades crónicas como hipertensión, enfermedad cardiovascular y diabetes. Dichas patologías también se relacionan con resistencia a la insulina provocada por modificaciones en la expresión de los transportadores de glucosa. En un modelo murino se evaluó el efecto de una dieta (hipercalórica y alta en grasa) y del ejercicio sobre la expresión de Glut2 y Glut5 a través de la técnica de PCR. Se observó que, en la obesidad, la expresión de Glut2 y Glut5 se modifica dependiendo del tejido y el tipo de dieta, favoreciendo la resistencia a la insulina y en consecuencia el desarrollo de diabetes tipo 2.

Introducción

La obesidad es una patología que promueve la resistencia a la insulina y, por lo tanto, aumenta el riesgo de desarrollar diabetes y enfermedades cardiovasculares. Se ha descrito que existen diferentes causas del origen de la resistencia a la insulina: 1) defectos en las actividades de los transportadores de glucosa (GLUT's) (Saengsirisuwan, Kinnick et al. 2001); 2) activación de la cascada de serina-cinasa que promueve que la insulina disminuya la fosforilación de IRS-1 durante el metabolismo de los lípidos (Morino, Petersen et al. 2006); 3) en hígado, se reduce la estimulación de síntesis de glicógeno por acción de la insulina como resultado de la activación de la proteína-cinasa C (DeFronzo 2010); 4) modificaciones en la actividad mitocondrial relacionadas con la fosforilación oxidativa (Kwak 2013). Por otro lado, la obesidad también se asocia con incremento de marcadores de inflamación como: IL-1 β , IL-6 y TNF- α , los cuales estimulan la expresión de GLUT 1 y GLUT 3 en precursores de adipocitos (Docanto, Ham et al. 2015)

Exposición

El músculo esquelético es el sitio principal donde se lleva a cabo el metabolismo de glucosa y es altamente susceptible a la acción de la insulina que se ve afectada por el aumento de las concentraciones de los ácidos grasos libres, por tal motivo se han desarrollado estudios clínicos en pacientes obesos, en los que se han demostrado que el ejercicio restaura la capacidad oxidativa de ácidos grasos en pacientes con una dieta alta en grasa (Battaglia, Zheng et al. 2012), mejora la actividad de la insulina (Bajpeyi, Tanner et al. 2009) y de las células β (Slentz, Tanner et al. 2009). Si bien se han descrito los efectos benéficos del ejercicio en el manejo de la obesidad, los mecanismos moleculares en los que participa y que promueven la disminución de la resistencia a la insulina aún no han sido esclarecidos.

Material y métodos

Se utilizaron ratas Wistar macho de 10 a 12 semanas de edad y se mantuvieron en un ciclo de luz y oscuridad de 12:12-h. Las ratas se sometieron a dos dietas: hipercalórica con sacarosa al 30% y con pellet comercial de Test Diet High Fat (alta en grasa 45% de energía). Fueron tratadas por 8 semanas a un régimen dietético como se describe a continuación: en el primer grupo (n=8) las ratas tenían libre acceso a un alimento

hipercalórico con sacarosa al 30% *at libitum* en sus bebederos y con pellet estándar para roedores (SC, contenido 11% de energía). En el segundo grupo (n=8), la dieta consistió en un pellet comercial de dieta alta en grasas 45% de energía de Test Diet High Fat DIO. Se incluyó un grupo control (n=8), el cual se sometió a una dieta estándar con pellet comercial LabDiet (Dt. Louis, MO). Cada uno de los grupos se subdividió en otros grupos a los cuales se les realizó intervención mediante ejercicio. La intervención del ejercicio se clasificó en: intensidad leve y moderada en una caminadora marca Treadmil (Bioseb - In Vivo Research Instruments) con cinco líneas de trabajo o pasillos de animales. La intervención de ejercicio se realizó por 4 semanas todos los días a la misma hora con una intensidad inicial para la primera semana de 15 cm/seg y de manera continua se fue incrementado por semana 5 cm de intensidad, hasta concluir en la cuarta semana 30 cm/seg, con una frecuencia de 20 minutos en todas las semanas. Para la determinación de la expresión de Glut2 y Glut5, se extrajo el ARN total de tejido adiposo abdominal e hígado, utilizando Trizol (Invitrogen, Carlsbad, CA) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. La concentración y la calidad del ARN total se evaluaron y cuantificaron usando el NanoPhotometer NP80 (Implen, Alemania). La transcripción inversa del ARN total (1 µg) para obtener el DNAc se realizó usando M-MVL (Thermo Fisher Scientific). Los genes de referencia, de interés, el número de acceso y la sonda se enumeran en la tabla 1. Los cebadores para el ARNm se diseñaron en el centro de diseño de ensayos de la Biblioteca Universal Probe (LifeScience, Roche) y fueron sintetizados por Sigma Aldrich. La especificidad de los cebadores fue verificada por NCBI Blast. Los análisis de RT-PCR se realizaron en PCR Prime Pro 48 en tiempo real (TECHNE) en un volumen final de 10 µl. Se añadieron 5 µl de tampón de reacción, se colocaron 0,3 µl de cebadores directos e inversos y 0,15 µl de sonda, el resto se colocó de agua para completar un volumen final de 9 µl, y finalmente 1 µl (1000 ng de muestra) de ADNc. Las reacciones de PCR se iniciaron con una etapa de precalentamiento de 10 minutos a 95°C, seguido de 45 ciclos de amplificación (desnaturalización durante 10 segundos a 95°C, recocido 40 segundos a 60°C y extensión durante 10 segundos a 72°C). Todas las PCR se ejecutaron por triplicado. Los niveles de expresión de HPRT, Glut5 y Glut2 se determinaron mediante el método comparativo 2- $\Delta\Delta C_t$, normalizando la expresión con HPRT.

Los datos se expresaron como la media \pm error estándar (EE). El análisis estadístico se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA) realizando un post hoc Tukey mediante el software GraphPad Prism 7.02. Las diferencias con valores de p inferiores a 0,05 ($p < 0.05$) se consideraron significativas.

Tabla 1. Genes de referencia y genes de interés

Símbolo del gen	Secuencia Primers 5' - 3'	T _m (°C)	Numero de acceso Gen	Sonda Roche
Housekeeping				
Hprt1	F: GGTCCATTCCTATGACTGTAGATT TT	60	NM_012583.2	22
	R: AACAAATCAAGACGTTCTTTCCAG	59		
Genes de interés				
Glut 5	F: AATGACCTCCACCTGCTAC	59	NM_031741.1	21
	R: ACTGGCCATACTGCCTGGT	60		
Glut 2	F: AAAGCCCCAGATACCTTTACCT	59	NM_012879.2	122
	R: TGCCCCTTAGTCTTTTCAAGC	60		

Resultados

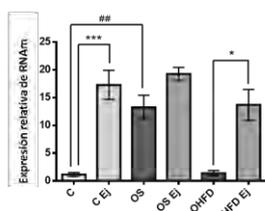
Se desarrolló un modelo de obesidad en ratas las cuales se sometieron a dos tipos de dieta y diferentes intensidades de ejercicio, los parámetros fisiológicos y bioquímicos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros fisiológicos y bioquímicos por grupo de tratamiento

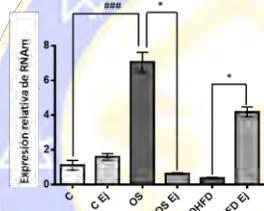
Medición		Wistar Control		Wistar Obesa			
		Sin ejercicio	Con ejercicio	Dieta sacarosa 30%		Dieta alta en grasa (DAG)	
				Sin ejercicio	Con ejercicio	Sin ejercicio	Con ejercicio
Peso	(g)	586.33 ± 15.28	536.17 ± 12.7	669.17 ± 11.02*	688.5 ± 30.34	667.33 ± 10.77*	670.67 ± 19.6
Glucosa	(mm Hg)	93.89 ± 5.72	103.09 ± 3.33	118.19 ± 3.11*	69.36 ± 3.77 ^Δ	125.17 ± 2.25***	123.32 ± 2.89
Triglicéridos	(mg/d L)	110 ± 5.6	61.0 ± 3.88**	160.67 ± 7.4**	47.67 ± 6.37 ^Δ	166.50 ± 13.62***	79.33 ± 8.43 ^Δ
Colesterol total	(mg/d L)	52.17 ± 4.11	47.50 ± 3.59	58.67 ± 2.03	52.33 ± 1.33	76.17 ± 2.64***	72.83 ± 5.69

Los datos representan la media (n=8) ± error estándar de los parámetros fisiológicos y bioquímicos, ANOVA, post hoc de Tukey. Los asteriscos (*) representan las diferencias significativas con respecto a la

A) **Glut 5 (Slc2a5)**



B) **Glut 2 (Slc2a2)**

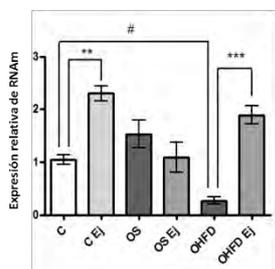


obesidad y Δ con respecto al ejercicio. * p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001

Los resultados obtenidos muestran que la expresión más alta de receptores Glut5 en tejido adiposo se obtuvo en el grupo sometido a una dieta alta en grasa, mientras que en el grupo con dieta hipercalórica la expresión disminuyó incluso con respecto al grupo control. Con respecto a la intervención del ejercicio, se observó que éste aumenta la expresión de los receptores Glut5. Sin embargo, al combinar la dieta con el ejercicio: la dieta hipercalórica aumenta la expresión de este tipo de receptores con respecto al grupo control, mientras que la dieta alta en grasa no produce cambios estadísticamente significativos con respecto al control ni al grupo con dieta hipercalórica (Figura 1A). Por otra parte, la expresión génica de los receptores Glut2 en tejido adiposo disminuyó tanto en el grupo con dieta alta en grasa, como en el de dieta hipercalórica. También se observó que en el grupo que realizó ejercicio la expresión disminuyó con respecto a los grupos en los cuales además de ser sometidos a realizar ejercicio, mantuvieron una dieta ya sea hipercalórica o alta en grasa (Figura 1B). La expresión de los transportadores Glut5 en tejido hepático aumentó en el grupo sometido a ejercicio, con respecto al grupo control, mientras que la menor expresión se obtuvo en el grupo sometido a una dieta hipercalórica. Con respecto a las dietas, el grupo con una dieta alta en grasa aumentó la expresión génica, mientras que la dieta

Figura 1. Expresión génica de Glut5 (A) y Glut2 (B) en tejido adiposo. C: control; C Ej: control + ejercicio; OS: Obeso sacarosa 30%; OS Ej: Obesos sacarosa 30% + ejercicio; OHFD: Obeso con dieta alta en grasa; OHFD Ej: Obeso con dieta alta en grasa + ejercicio. Las barras representan la media ± error estándar de la expresión relativa, normalizado con HPRT, post hoc de Tukey. Los asteriscos (*) representan las diferencias significativas p < 0.05 con respecto al ejercicio y # con respecto a la obesidad.

A) **Glut 5 (Slc2a5)**



B) **Glut 2 (Slc2a2)**

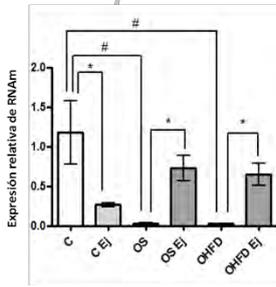


Figura 2. Expresión génica de Glut5 (A) y Glut2 (B) en tejido hepático. C: control; C Ej: control + ejercicio; OS= Obeso sacarosa 30%; OS Ej: Obesos sacarosa 30% + ejercicio; OHFD: Obeso con dieta alta en grasa; OHFD Ej: Obeso con dieta alta en grasa + ejercicio. Las barras representan la media ± error estándar de la expresión relativa, normalizado con HPRT y post hoc de Tukey. Los asteriscos (*) representan las diferencias significativas p < 0.05 con respecto al ejercicio y # con respecto a la obesidad.

hipercalórica la disminuyó. Además, se observó que, el ejercicio en combinación con una dieta alta en grasa aumenta la expresión de Glut5, mientras que en el grupo sometido a ejercicio y una dieta hipercalórica disminuye (Figura 2A). En cuanto a la expresión de los receptores Glut2 en tejido adiposo, se observó la mayor expresión en el grupo con dieta alta en grasa, mientras que el grupo con dieta hipercalórica disminuyó. Por otro lado, en el grupo sometido a ejercicio y dieta hipercalórica y alta en grasa, respectivamente, la expresión disminuyó, encontrando una diferencia estadísticamente significativa con respecto al grupo control (Figura 2B).

Discusión

La prevalencia de la obesidad se ha incrementado rápidamente y ha alcanzado cifras preocupantes a nivel mundial, ya que constituye un factor de riesgo para el desarrollo de otras enfermedades que merman la calidad de vida de las personas. Se ha demostrado que la dieta y el estilo de vida son factores clave en el desarrollo de la obesidad. Como consecuencia de la modernización y avances en la industria y procesamiento de alimentos, el consumo de fructuosa ha aumentado significativamente, y se ha asociado a una dieta alta en este azúcar con el desarrollo de síndrome metabólico, en el que se incluyen afecciones como resistencia a la insulina, dislipidemias, incremento de la grasa corporal, factores que desencadenan en obesidad y diabetes tipo 2. La fructuosa es un carbohidrato que utiliza los transportadores GLUT, específicamente el GLU5, que es el encargado del transporte en la membrana apical del intestino delgado, para que posteriormente en la membrana basolateral sea el GLUT2 el que continúe su transporte. Sin embargo, la presencia de estos transportadores no se limita a los enterocitos, ya que se ha reportado su presencia en hígado, riñón, músculo esquelético, tejido graso, cerebro. En este modelo, se encontró que existe una mayor expresión del transportador Glut2 que de Glut5 tanto en tejido adiposo como hepático. Sin embargo, se observó que la dieta es un factor que modifica la expresión de estos transportadores. En tejido adiposo, la dieta alta en grasa aumento Glut5, mientras que la dieta alta en fructuosa lo disminuyo, pero con respecto al Glut2, los dos tipos de dieta disminuyeron la expresión (Figura 1 y 2). En cuando al tejido hepático se observó que la dieta alta en grasa incrementa los dos trasportadores, en tanto que la dieta alta en fructuosa disminuye esta expresión (Figura 1 y 2). Como se mencionó con anterioridad, el estilo de vida tiene un papel fundamental en el desarrollo de ciertas enfermedades. El ejercicio es una actividad que ha demostrado efectos benéficos en la reducción del riesgo y como tratamiento para enfermedades como la obesidad, ya que promueve el metabolismo de proteínas, carbohidratos y lípidos para satisfacer las necesidades energéticas durante la actividad. En este estudio se observó que el ejercicio tiene un efecto benéfico en la disminución del perfil lipídico en el grupo con dieta alta fructuosa, no así en el grupo con una dieta alta en grasa. En el modelo que se desarrolló, en donde las ratas se sometieron a ejercicios con intensidad leve y moderada, se encontró que el ejercicio es un factor que modifica la expresión de los trasportadores de fructuosa: en tejido adiposo incrementó la expresión de Glut5, mientras que disminuyo la del Glut2. Observando un comportamiento similar en tejido hepático. Por otro lado, al evaluar el efecto de la dieta y el ejercicio se observó que en tejido adiposo en el grupo con dieta alta en fructuosa que además se sometió a ejercicio la expresión de Glut5 se incrementó con respecto al grupo control sin ninguna intervención. Mientras que en el Glut2 no se observó una diferencia estadísticamente significativa, comportamiento que se observo también en tejido hepático, ya que cuando se realiza actividad el metabolismo de los carbohidratos se favorece y es el hígado el encargado de regular este proceso (Kwak 2013) y como consecuencia de las cantidades elevadas de fructuosa por la dieta, se favorece su metabolismo y la expresión de Glut5, que es específico para fructuosa, mientras que Glut2 puede transportar además a la glucosa (Helliwell, Richardson et al. 2000). En este estudio se observó que, en el grupo con dieta alta en fructuosa, el ejercicio muestra efectos favorables en la disminución tanto de los parámetros bioquímicos que incluyen a los lípidos, así como en los expresión del transportador de fructuosa, hecho que favorece el metabolismo del azúcar y además contribuye a la disminución de los factores que favorecen el desarrollo de resistencia a la insulina, y en consecuencia también disminuyen la obesidad. Sin embargo, se observó que la dieta alta en grasa, si bien es un antecedente para que se instaure la obesidad, también contribuye a

que se desencadene la resistencia a la insulina. Además, en este grupo, la intervención no tuvo efecto en la disminución de los parámetros bioquímicos, pero si en la expresión de los transportadores, sin embargo, esto no fue suficiente para restaurar los parámetros bioquímicos.

Conclusiones

La dieta es un factor que tiene contribuciones genéticas al favorecer la expresión de los transportadores Glut5 y Glut2 en tejido adiposo y hepático. Mientras que el ejercicio puede restaurar los parámetros bioquímicos (glucosa y perfil lipídico) en ratas obesas con un adieta alta en fructuosa, no así en ratas sometidas a una dieta alta en grasa.

Agradecimientos

Hospital Infantil de México Federico Gómez. Protocolo HIM/2015/039 SSa. 1181

Bibliografía

Bajpeyi, S., C. J. Tanner, C. A. Slentz, B. D. Duscha, J. S. McCartney, R. C. Hickner, W. E. Kraus and J. A. Houmard (2009). "Effect of exercise intensity and volume on persistence of insulin sensitivity during training cessation." Journal of applied physiology **106**(4): 1079-1085.

Battaglia, G. M., D. Zheng, R. C. Hickner and J. A. Houmard (2012). "Effect of exercise training on metabolic flexibility in response to a high-fat diet in obese individuals." American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism **303**(12): E1440-E1445.

DeFronzo, R. A. (2010). "Overview of newer agents: where treatment is going." The American journal of medicine **123**(3): S38-S48.

Docanto, M. M., S. Ham, A. Corbould and K. A. Brown (2015). "Obesity-associated inflammatory cytokines and prostaglandin E2 stimulate glucose transporter mRNA expression and glucose uptake in primary human adipose stromal cells." Journal of Interferon & Cytokine Research **35**(8): 600-605.

Helliwell, P. A., M. Richardson, J. Affleck and G. L. KELLETT (2000). "Regulation of GLUT5, GLUT2 and intestinal brush-border fructose absorption by the extracellular signal-regulated kinase, p38 mitogen-activated kinase and phosphatidylinositol 3-kinase intracellular signalling pathways: implications for adaptation to diabetes." Biochemical Journal **350**(1): 163-169.

Kwak, H.-B. (2013). "Exercise and obesity-induced insulin resistance in skeletal muscle." Integrative medicine research **2**(4): 131-138.

Morino, K., K. F. Petersen and G. I. Shulman (2006). Molecular mechanisms of insulin resistance in humans and their potential links with mitochondrial dysfunction, Am Diabetes Assoc.

Saengsirisuwan, V., T. R. Kinnick, M. B. Schmit and E. J. Henriksen (2001). "Interactions of exercise training and lipoic acid on skeletal muscle glucose transport in obese Zucker rats." Journal of Applied Physiology **91**(1): 145-153.

Slentz, C. A., C. J. Tanner, L. A. Bateman, M. T. Durham, K. M. Huffman, J. A. Houmard and W. E. Kraus (2009). "Effects of exercise training intensity on pancreatic β -cell function." Diabetes care **32**(10): 1807-1811.

El Acetónido de Triamcinolona y Dehidroepiandrosterona combinadas potencian la citotoxicidad en fibroblastos 3T3-L1 y fibroblastos normales

Aguayo-Cerón KA¹, Parra-Barrera A¹, Suarez-Souto MA¹, Mejía-Barradas CM¹, Calzada-Mendoza CC¹ y Gutiérrez-Iglesias G¹
iglesiasgg@yahoo.com.mx

2. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Escuela Superior de Medicina- Instituto Politécnico Nacional.

Resumen

El tratamiento habitual de las lesiones hipertróficas y queloides es la aplicación tópica de acetónido de triamcinolona (AT), sin embargo estas lesiones reinciden si se suspende el tratamiento, por lo que es importante buscar otras alternativas. La dehidroepiandrosterona (DHEA) inhibe la proliferación celular de varias estirpes celulares, por lo que en el presente trabajo, evaluamos *in vitro* el efecto de AT, DHEA y la combinación de ambos en la proliferación de la línea celular 3T3-L1 y fibroblastos obtenidos de una biopsia de prepucio. En los cultivos de los fibroblastos, la combinación AT/DHEA a 200/150 mM tiene un efecto citotóxico mayor que cuando usamos la AT o DHEA solos. Por lo cual se puede considerar esta combinación para el diseño de nuevas estrategias terapéuticas en el tratamiento y control de las cicatrices hipertróficas o queloides.

Introducción

La piel es el uno de los órganos más extensos en el ser humano y su función principal es proteger al organismo contra agentes químicos, radiación solar o el ingreso de microorganismos patógenos (Derler and Gerhardt, 2012). Cuando hay una herida física, normalmente se desencadenan mecanismos celulares y de reparación que culmina en la formación de una cicatriz, sin embargo en algunas ocasiones dicho proceso es exacerbado y forman cicatrices aberrantes y poco estéticas conocidas como queloides o hipertróficas. Los síntomas incluyen dolor, prurito, contracturas y a largo plazo afectan la vida diaria en los aspectos físicos o psicológicos (Aderounmu, y cols. 2013; Gauglitz y cols, 2011). Los mecanismos celulares de las cicatrices involucran estímulos pro-inflamatorios en la zona de daño, los cuales activan principalmente a los fibroblastos residentes en la dermis, de modo que fármacos anti-inflamatorios esteroideos son los más adecuados para el tratamiento de este tipo de lesiones (Jumper y Bayat 2015; Shin y cols. 2014). Los corticoides o corticoesteroides son moléculas anti-inflamatorias sintetizadas por las glándulas suprarrenales, capaces de regular dichas respuestas inflamatorias (Barnes 2006; Tagawa, y cols. 2011), por ello dan resultado para el tratamiento de enfermedades que inducen inflamación, cicatrices hipertróficas y queloides. Sin embargo, aunque hoy en día los mecanismos de acción se conocen, la dosis y su eficacia clínica son cuestionables (Barnes 2006; Galofré 2009). La molécula sintética llamada 9 α -fluoro-16 α -hidroxiprednisolona o AT, posee potentes propiedades anti-inflamatorias y su aplicación clínica se ha enfocado en el tratamiento de cicatrices/queloides/hipertróficas (Saikh 2006). Otra molécula llamada DHEA, posee una gran variedad de efectos biológicos, entre los que destacan la regulación de la síntesis de fibras de colágeno, protección celular, propiedades anti-tumorales, anti-inflamatorias y antioxidantes (Tagawa 2011; Lee 2000 Schwartz 1986; Gutiérrez 2007). Es por ello que en este trabajo se evaluó el efecto del AT, DHEA solas y en combinación sobre la proliferación de la línea celular de fibroblastos (3T3-L1) y fibroblastos normales, con el objetivo de proponer dosis menores a las usadas en la actualidad en cicatrices hipertróficas o queloides.

Material y métodos

La línea celular fibroblástica de ratón 3T3-L1 y los fibroblastos normales fueron cultivados en medio DMEM-F12 suplementado con S.F.B. al 10%, antibiótico-antimicótico 1X y se mantuvieron a 37°C, 5% de CO₂ en un ambiente húmedo. Se sembraron 8x10³ cel/pozo en placas de 96 pozos en presencia/ausencia de diferentes concentraciones de AT (200, 400 y 800 μ M), DHEA (40, 80 y 150 μ M) o AT-DHEA (200-40, 200-150 μ M) por 72 horas. Las células fueron fijadas con glutaraldehído al 1.1% por 5 min., lavadas 2 veces con PBS y se dejó secar al aire para realizar la tinción con cristal violeta (50 μ L/pozo al 0.1%, pH 6) por 10 min. Se lavó 3 veces con agua bidestilada y se adicionó ácido acético al 10% (50 μ L/pozo), agitó por 10 minutos a temperatura ambiente. La absorbancia fue analizada en un lector de placas de ELISA

(Elx800; Bio-Tek) a una λ de 570 nm. Las densidades ópticas fueron graficadas como % de citotoxicidad respecto al control (sin estímulo).

Resultados

Se realizó una curva concentración-respuesta (datos no mostrados) con DHEA como estímulo por 48 horas con los fibroblastos normales y 3T3. Los resultados obtenidos sirvieron para seleccionar las siguientes concentraciones de trabajo: 40, 80 y 150 μM . La DHEA causó citotoxicidad de manera concentración-dependiente en ambas estirpes celulares, es decir, en presencia de 40 μM no se afecta la viabilidad celular; sin embargo, en presencia de 150 μM de DHEA en ambas estirpes celulares puede observarse aproximadamente 50 y 60% de citotoxicidad en fibroblastos normales y 3T3-L1 respectivamente de forma significativa (fig. 1A y 1B).

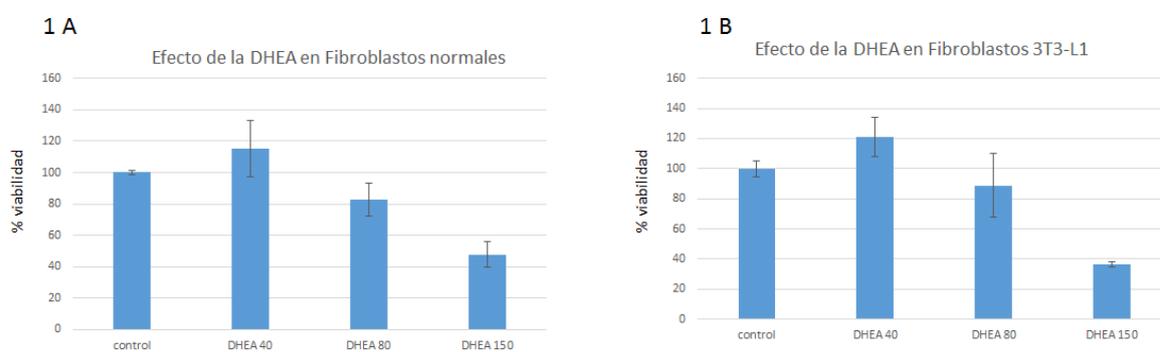


Figura 1. Efecto de la DHEA sobre la viabilidad de fibroblastos normales (A) y las células 3T3-L1 (B). En ambos fibroblastos, las concentraciones $\geq 150 \mu\text{M}$ de DHEA no afectan la viabilidad celular. Las células sin estímulo fueron tomadas como control del 100%.

Por otro lado, se realizó otra curva concentración-respuesta de los fibroblastos ahora estimulados con AT (datos no mostrados). De los resultados obtenidos se seleccionaron las siguientes concentraciones: 200, 400 y 800 μM . Se observó un 72% de citotoxicidad celular en los fibroblastos normales con 400 μM , mientras que con esa misma concentración en la línea 3T3-L1 un 63% de citotoxicidad celular. A 800 μM se indujo un 80% de citotoxicidad en ambos cultivos (figura 2A y 2B). Para observar si la DHEA tenía un efecto aditivo, decidimos trabajar adicionando 200 μM de AT (donde la citotoxicidad celular no es muy elevada) en combinación con la concentración menor y mayor utilizada de DHEA.

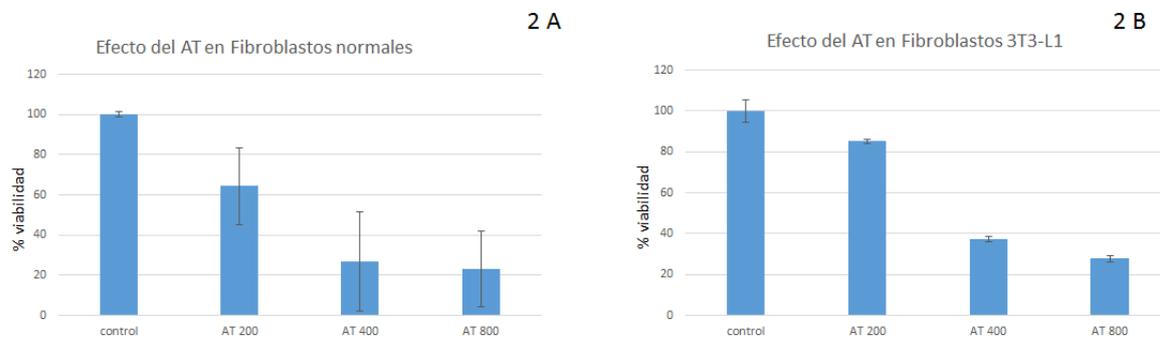


Figura 2. Efecto de la AT sobre la viabilidad celular de fibroblastos normales (A) y las células 3T3-L1 (B). Concentraciones $\geq 200 \mu\text{M}$ de AT causan un 73% de citotoxicidad en fibroblastos normales mientras que

con las mismas concentraciones pero en la línea 3T3-L1 solo se alcanza un 60-65 % de citotoxicidad. Las células sin estímulo fueron tomadas como control del 100%.

Finalmente, se evaluó el efecto de 200 μM de AT en combinación con 40 y 150 μM de DHEA con ambos tipos de fibroblastos. Los resultados muestran un efecto aditivo de la DHEA sobre el AT con una concentración de 150 μM de DHEA en la línea 3T3-L1 (68%), pero es mucho más evidente el efecto citotóxico en los fibroblastos normales (90%) (figuras 3A y 3B).

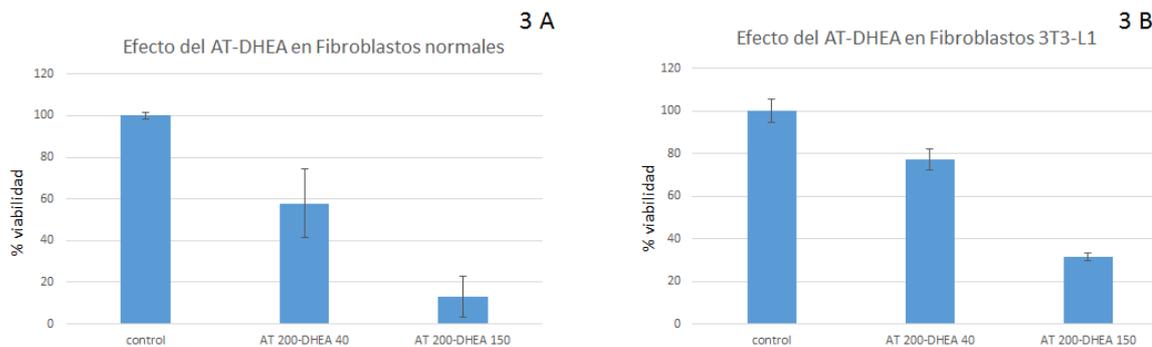


Figura 3. Efecto aditivo del AT-DHEA sobre la viabilidad de los fibroblastos normales (A) y 3T3-L1 (B). La combinación de AT-DHEA 200-150 μM inducen citotoxicidad en fibroblastos normales y en la línea 3T3-L1. Las células sin estímulo se tomaron como control del 100%.

Discusión

La cicatrización de una lesión cutánea, involucra un equilibrio entre los diferentes mecanismos de reparación celular. Sin embargo factores endócrinos, genéticos o traumáticos, pueden alterar dicho equilibrio por lo que se ve incrementada la proliferación de los fibroblastos de la dermis y la síntesis de moléculas de matriz extracelular de tipo rígido (como el colágeno), generándose una cicatriz abultada y excesiva llamada aberrante (queloide o hipertrófica) (Gauglitz 2011; Burgos 2006). El tratamiento habitual para este tipo de crecimientos cutáneos, es la inyección intralesional de AT, sin embargo estas lesiones son recurrentes (Hakan 2013) y resulta importante buscar otras opciones para controlar el crecimiento de estas cicatrices.

Un modelo celular adecuado para estudiar posibles fármacos anti-proliferativos, es utilizar la línea celular fibroblástica 3T3-L1, la cual tiene alta tasa proliferativa, es sensible y susceptible a este tipo de fármacos. Estudios previos demostraron que concentraciones de 0.1 μM de AT estimula la síntesis de DNA y división celular de las células 3T3-L1 (Thrash 1974), sin embargo, concentraciones farmacológicas por arriba de 1,000 μM de AT, inhiben considerablemente la proliferación en células troncales mesenquimales (Gutiérrez 2017). Nuestros resultados, demuestran que se pueden utilizar 400 μM de AT para inhibir la proliferación tanto de los fibroblastos normales como para la línea celular 3T3-L1, siendo más susceptible a la inhibición ésta última (fig. 2). Por otro lado, se ha demostrado que la DHEA es un precursor con propiedades antiinflamatorias como antioxidantes y puede considerarse para el tratamiento de desórdenes inflamatorios, ya que a concentraciones de 0.1-10 μM disminuye la proliferación celular en la línea 3T3-L1 en forma dosis dependiente (Fujioka 2012). Nuestros resultados, indican que concentraciones por debajo de 200 μM hay un 50% de inhibición de proliferación de fibroblastos normales y un 60% en la línea celular 3T3 (fig. 2). Estos resultados coinciden con una disminución significativa de la proliferación observada en 3T3-L1 en presencia 100 μM de DHEA (Lea-Currie 1998). La acción de la DHEA en general es opuesta a lo que inducen los glucocorticoides (GC) en adipocitos, donde éstos potencian la adipogénesis, inducen la síntesis de citocinas pro-inflamatorias, adipocinas y en modelos de rata obesas, incrementan la síntesis del TNF- α , la síntesis de colágeno y activación de los genes que codifican para algunas metaloproteinasas o MMP (Kimura 1998; Shi 2005; Tagawa 2011). Este estudio muestra que los efectos de la DHEA en combinación con la AT puede ser de utilidad en el tratamiento tópico para controlar desórdenes inflamatorios e hiperproliferativos, como las cicatrices queloides e hipertróficas.

La combinación AT/DHEA probablemente involucre la inhibición de la proliferación celular, citotoxicidad o muerte celular por la vía de apoptosis o autofagia. Se propone que posteriores estudios esclarecerán los mecanismos inducidos por dicha combinación. La proliferación en células 3T3-L1 y fibroblastos normales demostraron que la combinación AT/DHEA (200/150 μM) son muy similares a los obtenidos a altas concentraciones individuales, donde se inhibió la proliferación más del 50% (Fig. 3); estos resultados demuestran que no son necesarias altas concentraciones de ambos fármacos para inhibir la proliferación celular, como se ha reportado en previos estudios (Gutiérrez y cols. 2017). El presente trabajo revela que pueden realizarse otras combinaciones y todavía disminuir las concentraciones de cada uno de los fármacos y lograr optimizar el resultado. Sería interesante investigar más adelante para estos mismos fibroblastos, si el efecto inhibitorio de la proliferación que en este trabajo se muestra, se debe a procesos de apoptosis, como lo observado cuando se usan altas concentraciones de ambos compuestos de manera individual (Gutiérrez y cols. 2017).

Conclusiones

La DHEA a dosis de 40 μM no induce citotoxicidad, con 150 μM hay un 50 y 60% de citotoxicidad celular en fibroblastos normales y en la línea 3T3-L1 respectivamente. El AT a 200 μM , se induce un 40 y 20% de citotoxicidad en los fibroblastos normales y la línea 3T3-L1 respectivamente. Finalmente, la combinación de AT/DHEA a concentraciones de 200 μM AT más 150 μM de DHEA causa 90 y 70% de citotoxicidad en los fibroblastos normales y en la línea 3T3-L1.

Bibliografía

- Derler, S.**, and L.C., Gerhardt. "Tribology of Skin: Review and Analysis of Experimental Results for the Friction Coefficient of Human Skin". *Tribol Lett*, no 45, pp. 1–27, 2012. DOI: [10.1007/s11249-011-9854-y](https://doi.org/10.1007/s11249-011-9854-y)
- Aderounmu, A.O.**, Omonisi, A.E., Akingbasote, J.A., Makanjuola, M., Bejide, R.A., Orafidiya, L.O., et al. "Wound-healing and potential anti-keloidal properties of the latex of calotropis procera (aiton) asclepiadaceae in rabbits". *Afr J Tradit Complement Altern Med*, no 10 pp. 574-579, 2013. DOI: [10.1155/2010/413238](https://doi.org/10.1155/2010/413238)
- Gauglitz, G.**, Korting, H. C., Pavicic, T., Ruizicka T., and M. G., Jeschke. "Hypertrophic Scarring and Keloids: Pathomechanisms and Current and Emerging Treatment Strategies". *Mol. Med*, no 17, pp. 113-125, 2011. DOI: [10.2119/molmed.2009.00153](https://doi.org/10.2119/molmed.2009.00153)
- Jumper N.**, and A., Bayat. "Functional histopathology of keloid disease". *Histol Histopathol*, no 30, pp. 1033-1057, 2015. DOI: [10.14670/HH-11-624](https://doi.org/10.14670/HH-11-624)
- Shin, J.**, Park, J., Heen, J., Hoon, K., Kim, Y., Yun, C. and W., Jai. "Extranarginal excision is preferable for hypertrophic scars" *International Journal of Dermatology*, no 53, pp.1138–1144, 2014. DOI: [10.1111/ijd.12481](https://doi.org/10.1111/ijd.12481)
- Barnes, P.J.** "How corticosteroids control inflammation: Quintiles. Prize Lecture 2005". *British Journal of Pharmacology*, no 148, pp. 245–254, 2006. DOI: [10.1038/sj.bjp.0706736](https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0706736)
- Tagawa, N.**, Minamitani, E., Yamaguchi, Y., and Y. Kobayashi. "Alternative mechanism for anti-obesity of dehydroepiandrosterone: Possible contribution of 11 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 1 inhibition in rodent adipose tissue". *Steroids*, no 76, pp. 1546-1553, 2011. DOI: [org/10.1016/j.steroids.2011.09.005](https://doi.org/10.1016/j.steroids.2011.09.005)
- Galofré, J. C.** "Manejo de los corticoides en la práctica clínica". *rev med univ Navarra*, vol 53, no 1, pp. 9-18, 2009.
- Saikh, S.**, Engelmann, L. A., and S.W., Klemann. "Cell viability effects of triamcinolone acetonide and preservative vehicle formulations". *Br J Ophthalmol*, no 90, pp. 233–236, 2006. DOI: [10.1136/bjo.2005.076190](https://doi.org/10.1136/bjo.2005.076190)
- Lee, K.S.**, Oh, K.Y., and B.C. Kim. "Effects of dehydroepiandrosterone on collagen and collagenase gene expression by skin fibroblasts in culture". *J Dermatol Sci*, no 23, pp.103–110, 2000. DOI: [10.1016/S0923-1811\(99\)00094-8](https://doi.org/10.1016/S0923-1811(99)00094-8)
- Schwartz, A.G.**, Pashko, L., and J. M. Whitcomb. "Inhibition of tumor development by dehydroepiandrosterone and related steroids". *Toxicol Pathol*, no 14, pp. 357-362, 1986.
- Gutiérrez, I. G.**, Mendoza, C., Zapata, E., Montiel, A., Reyes, E., Montaña, L.F., and R. López. "Dehydroepiandrosterone inhibits the TNF-alpha-induced inflammatory response in human umbilical vein endothelial cells". *Elsevier*, no 190, pp. 90–99, 2007. DOI: [10.1016/j.atherosclerosis.2006.02.031](https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2006.02.031)
- Gutiérrez I. G.**, López-Marure, R., Parra-Barrera, A., Calzada-Mendoza, C.C., and J. R. Cáceres Cortés. "Efecto de la Dehidroepiandrosterona y el Acetonido de Treamsinolona sobre la línea celular 3T3-L1". *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, vol. 38, pp. 297-305, 2017. DOI: [dx.doi.org/10.17488/RMIB.38.1.25](https://doi.org/10.17488/RMIB.38.1.25)
- Gauglitz, G.**, Korting H. C., Pavicic T., Ruizicka T., and M. G., Jeschke. "Hypertrophic Scarring and Keloids: Pathomechanisms and Current and Emerging Treatment Strategies". *Mol. Med.*, no. 17, pp. 113-125. 2011.
- Burgos, B. I.** "QUELOIDES Desde la fisiopatogenia a la terapéutica". *Act Terap Dermatol*, no.29 pp. 156, 2006.
- Hakan, U.**, Ozan B., Rümeyts H., Pergin A., and U. Aycan. "Angiotensin-converting enzyme inhibitor enalapril reduces formation of hypertrophic scars in a rabbit ear wounding model". *Plastic and Reconstructive Surgery*, no 132, pp. 3610e-371e, 2013.

- Thrash, R. C.,** Tsung-Sang H., and D. D. Cunningham. "Structural Features of steroids which initiate proliferation of density-inhibited 3t3 mouse fibroblasts" *J. Biol. Chem.*, no 249, pp. 6099-6103, 1974.
- Wyles, C.C.,** Houdek, M.T., Wyles S.P., Wagner E.R., Behfar A., and R.J., Sierra. "Differential cytotoxicity of corticosteroids on human mesenchymal stem cells". *Clin Orthop Relat Res*, no 473, pp. 1155-1164, 2015.
- Fujioka, K.,** Kajita, K., Wu, Z., Hanamoto, T., Ikeda, T., Mori, I., Okada, H., Yamauchi, M., Uno, Y., Morita, H., Nagano, I., Takahashi, Y. and T. Ishizuka. "Dehydroepiandrosterone reduce preadipocyte proliferation via androgen receptor". *J Physiol Endocrinol Metab*, no 302, pp. E694-E704, 2012. **DOI: 10.1152/ajpendo.00112.2011**
- Lea-Currie, Y. R.,** Wen P., and M. K. McIntosh. "Dehydroepiandrosterone reduces proliferation and differentiation of 3t3-l1 preadipocytes". *Biochemical and biophysical research communications*, no 248, pp. 497-504, 1998.
- Tagawa, N.,** Minamitani E., Yamaguchi Y., and Y. Kobayashi. "Alternative mechanism for anti-obesity of dehydroepiandrosterone: Possible contribution of 11 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 1 inhibition in rodent adipose tissue". *Steroids*, no 76, pp. 1546-1553, 2011.
- Kimura, M.,** Tanaka S., Yamada Y., Kiuchi Y., Yamawa T., and H., Sekihara. "Dehydroepiandrosterone decreases serum tumor necrosis factor- α y resortes insulin sensitivity: independent effect from secondary weight reduction in genetically obese zucker fatty rats". *Endocrinology*, no. 139, pp. 3249-3253, 1998.
- Shi, M.,** Rhie, G., Park, C., Kim K., Cho, K., Eun, H., et al. Modulation of Collagen Metabolism by the Topical Application of Dehydroepiandrosterone to Human Skin. *Journal Invest Dermatol.* no.124, pp. 315-323, 2005.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

CONTENIDO

Obtención de polihidroxicanoatos a partir de <i>Pseudomona aeruginosa</i> empleando aceite de <i>Persea americana</i> y <i>Prunus dulcis</i>	106
Obtención de etanol por medio de la fermentación de jugos naturales de frutas	108
Producción de Biogás a partir del diseño de un Biorreactor Anaerobio de Laboratorio, para el Tratamiento de desechos Orgánicos de Servicio de Comedor	110
Caracterización molecular de la cianobacteria <i>Fischerella</i> sp. en consorcio bacteriano que biodegrada fenantreno por metasecuenciación del gen 16S rARN	113



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Obtención de polihidroxicanoatos a partir de *Pseudomona aeruginosa* empleando aceite de *Persea americana* y *Prunus dulcis*

Mariana Ortega-Juárez¹, Jesús B. García-Martínez¹, Jesús I. Gutiérrez-Naranjo¹, José G. Cortés-Escamilla¹, Juan C. Leyva-Contreras^{1,2}

¹Universidad del Valle de México, Campus Toluca. Químico farmacéutico Biotecnólogo (QFBT)

²Universidad Autónoma México, Iztapalapa, Biotecnología/ Ciencias Biológicas

mariana.ortega13@yahoo.com

Resumen. El objetivo fue la producción de polihidroxicanoatos (plástico biodegradable) a partir de la fermentación de la bacteria *P. aeruginosa* donde se utilizó como sustrato y fuente de carbono los aceites de aguacate (*P. americana*) y de almendras (*P. dulcis*), la extracción de polihidroxicanoatos fue proporcional en los dos aceites, obteniendo 2.066 µg/mL de polihidroxicanoato en *P. americana* y 2.266 µg/mL en *P. dulcis*.

Introducción. Los plásticos biodegradables naturales se obtienen principalmente a partir de recursos renovables, tales como el almidón, y pueden ser producidos de forma natural o sintética (Castrillón, 2017). Deben comportarse como los materiales plásticos tradicionales procedentes de fuentes fósiles (Anderson, 1990). La biodegradabilidad de los plásticos depende de la estructura química del material y de la composición del producto final, no sólo de la materia prima empleada para su fabricación (Castrillón, 2017). Uno de estos tipos de plástico biodegradable son los polihidroxicanoatos (PHA's). Los PHA son polímeros de ácidos hidroxicanoicos que algunas bacterias acumulan intracelularmente como material de reserva, para usarlo posteriormente como fuente de carbono y energía (Gonzales et al, 2013). El objetivo del trabajo fue obtener polihidroxicanoatos a partir de la fermentación de la bacteria *P. aeruginosa* utilizando aceite de *P. americana* y aceite de *P. dulcis* como sustratos.

Exposición. Utilizar plásticos por su importancia económica, durabilidad y su utilidad han generado una sobreexplotación, obteniendo toneladas de desechos plásticos dañando la flora y fauna de los ecosistemas. Por este motivo, se propone un plástico biodegradable fabricado con la materia prima polihidroxicanoato pues en la actualidad es importante que no se utilicen recursos no renovables como el petróleo.

Materiales y Métodos. La bacteria *Pseudomona aeruginosa* se activó en caldo LB (Luria Bertani) enriquecido con caseína de leche a una incubación de 45°C por 48 horas. Posteriormente se tomó una alícuota para crecer en un medio mineral con macro y micronutrientes enriquecido con aceite de aguacate (*P. americana*) y aceite de almendras (*P. dulcis*) para su fermentación, los dos aceites se evaluaron por separado. Se incubó en las mismas condiciones que cuando se activó a *P. aeruginosa*, realizándose por triplicado en matraces Erlen Meyer. En su extracción se le adicionó 5 mL de hipoclorito de sodio por cada 3 mL y se realizaron lavados cloroformicos agregando cloruro de metileno y agua. Se centrifugó a 13,023 xg por 20 minutos. Se identificó el polihidroxicanoato por medio de punto de fusión y elución con cloroformo.

Resultados y Discusión. De acuerdo con el cuadro 1 del total de polihidroxicanoato obtenido, el sustrato de *P. dulcis* es el más adecuado para la obtención de una mayor cantidad de polihidroxicanoatos, siendo de 2.26 µg, 0.2 µg mayor a *P. americana*, lo cual indica que contiene mayor cantidad de átomos de carbono. Según ECI (2017), la ruta bioquímica interceptó a los ácidos grasos (de los aceites) en beta oxidación, generando polihidroxicanoatos como reserva de energía.

Cuadro 1: Total de polihidroxicanoatos obtenidos utilizando aceite de aguacate (*P. americana*) y aceite de almendras (*P. dulcis*) como sustratos

Sustrato	Polihidroxicanoato obtenido
<i>P. americana</i>	2.06 µg
<i>P. dulcis</i>	2.26 µg

Después de 3 días del crecimiento de *P. aeruginosa* en medio mineral, se observó la bacteria en microscopio

100x, mostrado en la figura 2, comprobando un cultivo puro, ya que no se identificó otro organismo. Seguido

del paso anterior se le realizó una tinción Gram, definida como tinción diferencial (López et al, 2004), donde

se identificaron bacilos Gram negativos, siendo características de esta bacteria (DATABIO, 2016). Se identificó que el producto obtenido fue polihidroxicanoato por pruebas físicas como la determinación del punto de fusión, siendo este de 28°C reportado por González et al (2013) como poli-3-hidroxi butirato (P3HB). El P3HB es un tipo de PHA que se acumula en esta bacteria como metabolito secundario por medio de beta oxidación (Venkateswar et al, 2016).



Figura 1. Tinción de Gram de *P. aeruginosa* aislada de medio de cultivo enriquecido con aceite de aguacate al último día

Figura 2. Observación directa de *P. aeruginosa* aislada de medio de cultivo enriquecido con aceite de almendras al segundo día.

Este trabajo coincide con Rojas et al (2007) el cual utilizó *P. aeruginosa* y glucosa como sustrato, donde la composición monomérica del PHA obtenido consistió únicamente en ácidos grasos 3 hidroxi saturados (ácidos octanoico, decanoico y dodecanoico). Por tanto, este estudio se realizó como la primera parte de una investigación, la cual se enfocará en más datos.

Conclusión. Del resultado de una fermentación de una cepa de *P. aeruginosa* empleando como sustratos al aceite de *P. dulcis* y aceite de *P. americana* se obtuvieron polihidroxicanoatos demostrando diferencia entre cada sustrato de 0.20 µg/mL.

Referencias

- Anderson, A. J. (1990). Microbiological Reviews. In Occurrence, Metabolism, Metabolic Role and Industrial Uses of Bacterial Polihidroxyalkanoates (pp. 450-472). Unit States.
- Castrillón, T. (2017). Biopolímeros. Retrieved from <https://www.ainia.es/html/envios/envase/boletines/art.pdf>. Accesado el 2017-08-13
- DATABIO (2016). Pseudomona aeruginosa, instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo. Descargado en <http://www.insht.es/RiesgosBiologicos/Contenidos/Fichas%20de%20agentes%20biologicos/Fichas/Pseudomonas%20aeruginosa%202017.pdf>, accesado el 28/05/2018
- ECI (2017). Plásticos: protocolo, curso de procesos manufactura. Obtenido de <http://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/2734/plimeros.pdf>, accesado el 10-08-2017.
- González G.Y, Meza C.Y., González J.R., Córdova L. (2013). Síntesis y biodegradación de polihidroxicanoatos: plásticos de origen microbiano. Revista internacional de contaminación ambiental, 29(1), 77-115.
- López JE, Hernández DM, Colín AC, Ortega PS, Cerón GG, Franco CR (2014) Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología. Vol. 3, Núm. 1 Enero-Marzo 2014 pp 10-18
- Venkateswar M., Yasuteru M., Yajimaa Y., Satoh S., Mohand V., Changa C. (2016) Production of poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) P(3HB-co-3HV) from synthetic wastewater using *Hydrogenophaga palleronii*, Bioresource Technology (215):155-162
- Rojas Rosas, Villafaña-Rojas J, López-Dellamary FA, Nungaray-Arellano J, González-Reynoso O (2007) Production and characterization of polyhydroxyalkanoates in *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 from glucose, an unrelated carbon source. Can J Microbiol;53(7):840-51.

Obtención de etanol por medio de la fermentación de jugos naturales de frutas

Mariana Sánchez-Quiterio¹, Sara D. Chávez-Reyes¹, Mariana Islas-Rodríguez¹, José C. Valencia-Esquivel¹, Juan C. Leyva.^{1,2}

¹Universidad del valle de México, Campus Toluca. Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT). Laboratorio de biotecnología.

²Universidad Autónoma México, Iztapalapa, Biotecnología/ Ciencias Biológicas

marianasq09@hotmail.com

Resumen. Este proyecto consistió en la obtención de etanol mediante la fermentación alcohólica del jugo de frutas naturales (piña, pera y mango) con la finalidad de encontrar la materia prima que provea tanto el mejor rendimiento en producción de etanol como el mayor costo-beneficio. Se realizó una prueba de Fehling para determinar la presencia de azúcares reductores, posteriormente los jugos se colocaron a fermentación con ayuda de la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, para después someterlos a destilación simple y medir su rendimiento de etanol. La mayor producción de etanol fue para mango y con el mejor costo-beneficio en el momento.

Introducción. *Saccharomyces cerevisiae*, mejor conocida como levadura de cerveza es un hongo unicelular que se utiliza desde hace más de 250 años para la producción de cerveza, vino y pan.¹ Esta levadura es capaz de sobrevivir siguiendo dos rutas metabólicas: una de ellas es la fermentación en la que la levadura está fuera de contacto con el oxígeno. Esta levadura, requiere que la glucosa sea catabolizada mediante la glucólisis o ruta de Embden-Meyerhof, para obtener el piruvato el cual posteriormente por la acción de enzimas específicas, se convierte anaeróticamente en etanol y CO₂.² La temperatura óptima de crecimiento es de 25 a 30 °C.³ El bioetanol es un biocombustible de origen vegetal que se produce a partir de la fermentación de materia orgánica rica en azúcar⁴, así como de la transformación en azúcar del almidón presente en los cereales. Las ventajas que presenta el bioetanol comprenden desde la producción a partir de cultivos agrícolas propios de una región, permitiendo la producción local del biocombustibles aprovechando las fuentes renovables de energía, así mismo se reducen emisiones nocivas para el medio ambiente. La producción podría realizarse a partir de desechos agrícolas, forestales, industriales o municipales. En la fermentación alcohólica, que llevan a cabo las levaduras, el producto final resultante es el etanol y, en menor proporción otro alcohol, butanodiol. Condiciones requeridas para la fermentación alcohólica: Concentración de azúcares del 10 al 18 %, pH entre 4 y 4.5, Microorganismo: *Saccharomyces cerevisiae*, Ausencia de O₂, presencia de fosfatos y temperatura de fermentación entre 15 a 25°C, por encima de 30°C se evapora el alcohol.⁵ La fermentación alcohólica es un proceso exotérmico, es decir, se desprende energía en forma de calor. Es necesario controlar este aumento de temperatura ya que si ésta ascendiese demasiado (25 - 30°) las levaduras comenzarían a morir deteniéndose el proceso fermentativo.⁶ Las bebidas alcohólicas se producen a partir de diferentes sustratos, dependiendo de la región geográfica. Las materias primas de partida pueden ser azúcares simples, como los presentes en el jugo de uva o distintas frutas variadas o de alto peso molecular, como el almidón de los granos de cebada o papa así mismo pueden utilizarse semillas de enebro, a, arroz o maíz. Por lo tanto, el objetivo del estudio fue determinar el rendimiento de etanol producido a través de fermentación alcohólica del jugo de tres frutas diferentes (piña, pera y mango) y evaluar de manera cualitativa su costo beneficio.

Materiales y Métodos. Se eligieron como materias primas mango, pera y piña debido a su disponibilidad por temporada y por su alto contenido de azúcares reductores, se preparó el jugo de las frutas moliendo la pulpa de las mismas con agua hasta llegar a un volumen de un litro para después realizar una prueba de Fehling que permite la detección de azúcares reductores posteriormente se colocaron los jugos a fermentación añadiendo la levadura activa (*Saccharomyces cerevisiae*) al 1% en cada envase, se sellaron los recipientes a condiciones anaerobias e incubados durante 24 horas a 28°C. Una vez finalizada la fermentación, se filtraron 100mL de cada envase para su destilación y obtención de etanol que permitio medir su rendimiento (todo se realizó por triplicado). El costo-beneficio se evaluó de manera cualitativa.

Resultados y Discusiones. A continuación, se presentan los resultados de producción de etanol para tres frutas en el Gráfico 1. La tendencia de los datos muestra una mayor producción de etanol en mango y en

relación al costo beneficio mostro ser mejor para esta fruta tropical.

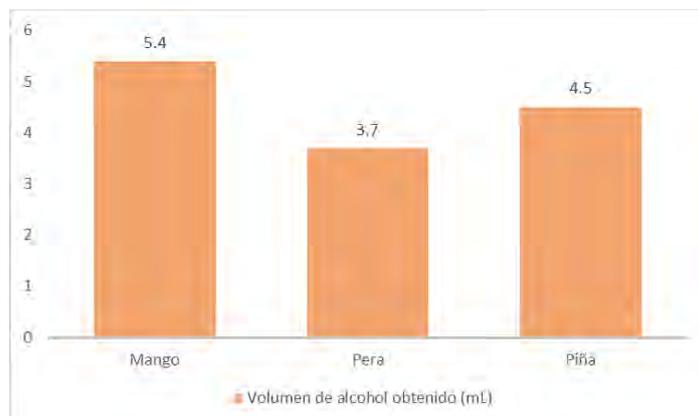


Gráfico 1. Volumen promedio obtenido de diferentes sustratos tras realizar una destilación simple con alicuotas de 100mL.

Algunos autores han reportado un rendimiento de 5.41% en jugo de mango en 65 días de fermentación, los datos coinciden con este estudio solamente que la diferencia fue en tiempo de fermentación y volumen empleado⁷. Así mismo, han reportado resultados que indican que la piña posee ventaja ya que presenta mayor volumen de alcohol obtenido siendo éste 3.1 veces superior al de la pera, entonces estos reportes concuerdan con los datos obtenidos en este estudio de un rendimiento de etanol de 4.5% en piña y del 3.7% en pera^{8,9}. Las variaciones encontradas se puede deber a la diferencia en cantidad de azúcares como carbohidratos que presentan las tres frutas y que pudieran estar muy relacionado con el estado de madurez de la misma.

Con base al costo-beneficio se puede decir que el mango fue la mejor en el momento, comparado con pera y piña pero al mismo tiempo también saldrá muy caro producir etanol con mango, ya que es una fruta de temporada y los costos se elevarían cuando se este fuera de producción de la fruta.

Conclusión. La mayor producción de de etanol de los frutos analizados fue el mango, debido a su alta cantidad de azúcares reductores, sin embargo, el uso de esta fruta no es viable económicamente tomando en cuenta la evaluación cualitativa del costo-beneficio, ya que es una fruta de temporal y sería mejor usar otras materias primas que otorgan una mejor producción y son más sostenibles económicamente.

Referencias

1. Alberto, G. R. R. 2013. *Tesis Instituto Politecnico Nacional*. [En línea] Available at: <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/17053/25-1-16616.pdf?sequence=1> [Último acceso: 14 Junio 2017].
2. Alicia G. & Lourdes, V. 2002. *La quinica de cerevisiae*. [En línea] Available at: <http://www.biblioweb.tic.unam.mx/libros/microbios/Cap16/> [Último acceso: 14 Junio 2017].
3. Casado, F. C., 2006. *Universidad Politecnica de Catalunya*. [En línea] Available at: http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/4867/03_Memoria.pdf?sequence=4 [Último acceso: 14 Junio 2017]
4. Consejo Argentino para la Información y el Desarrollo de la Biotecnología, 2007. *Las levaduras y el etanol: bebidas, combustibles y un poco de historia*. [En línea] Available at: <http://www.argenbio.org/index.php?action=novedades¬e=181> [Último acceso: 14 Junio 2017].
5. Ecoagricultor, 2012. *Ecoagricultor*. [En línea] Available at: <http://www.ecoagricultor.com/propiedades-nutricionales-y-medicinales-de-la-pina/> [Último acceso: 14 Junio 2017].
6. Gracia, C. A., 2011. Biocombustibles: Energía o alimento. *Omniscellula*, Issue Omniscellula, pp. 21-27.
7. Sangen OLF, Vargas MFJ. 2009. Obtención de etanol por medio de la fermentación alcohólica de mango. Disponible en: <http://200.35.84.131/portal/bases/marc/texto/2101-09-02983.pdf> (Obtenido el 15/04/17)
8. Guzmán RAR. 2013. Obtención de licor mediante la destilación de fermentado de piña y pera. Disponible en: <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/17053/25-1-16616.pdf?sequence=1> (Obtenido el 02/04/17)
9. Guadalupe, M., 2013. *Portal academico CCH*. [En línea] Available at: <http://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/biologia1/unidad2/fermentacion/alcoholica/> [Último acceso: 14 Junio 2017]

Producción de Biogás a partir del diseño de un Biorreactor Anaerobio de Laboratorio, para el Tratamiento de desechos Orgánicos de Servicio de Comedor

Marco A. Ramírez-Murrieta¹, Brian Acosta-Muñoz¹, Giovanni Alva Antonio¹, Vicente Cortes-Fabela¹, Julio Ortiz-Murillo¹

¹Universidad del Valle de México, Campus Toluca. Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT). Laboratorio de biotecnología.

marco_ramm@hotmail.com

Resumen. El objetivo de estudio es elaborar un prototipo de biodigestor para obtener mayor producción de gas metano para ser empleado como una alternativa del gas LP en comparación de un biodigestor comercial a partir de materia orgánica (no residuos ácidos como cáscara de naranja), lodos residuales (industriales) y la bacteria *Methanosarcinas* sp. Por medio de pruebas de Demanda Química de Oxígeno (DQO), monitoreo de parámetros como el pH y temperatura se determinó que el biodigestor elaborado presentó un mayor rendimiento en comparación de un biodigestor comercial produciendo metano a partir de los primeros 7 días, en contraste con los 20 días que tarda uno comercial. Concluyendo que es una alternativa para el aprovechamiento de desperdicios alimenticios por lo cual tiene una importancia en la producción de combustibles.

Introducción. El metano liberado en la atmósfera es un gas con capacidad de provocar un efecto invernadero 21 veces superior al del CO₂, en el tratamiento anaerobio, alrededor de 70% de la materia orgánica es transformada en biogás (gas metano y CO₂).¹ En México, la India, China, Brasil, Colombia y otros países de clima moderado, se está encontrando que las plantas de tratamiento anaerobio cuestan menos para construir, operar y mantener; además, generan menos lodo y representan una fuente de energía sustentable generan energéticos; y producen menos lodos.² Un biodigestor es un sistema natural y ecológico que aprovecha la digestión anaeróbica o ausencia de oxígeno de las bacterias para convertir cualquier residuo orgánico en gas y fertilizante; un digestor de desechos orgánico es un contenedor cerrado, hermético e impermeable, dentro del cual se deposita el material orgánico a fermentar, este puede ser excrementos de animales y humanos, desechos vegetales, etc. en determinada dilución de agua para que a través de la fermentación anaerobia se produzca gas metano y fertilizantes orgánicos ricos en nitrógeno, fósforo y potasio, y además, se disminuya el potencial contaminante de los excrementos.¹ Los materiales que ingresan y abonan el Biodigestor se denominan afluente y efluente respectivamente. El proceso de digestión que ocurre en el interior del biodigestor libera la energía química contenida en la materia orgánica, la cual se convierte en biogás.² Es el proceso en el cual microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno. Este proceso genera diversos gases, entre los cuales el dióxido de carbono y el metano son los más abundantes (dependiendo del material degradado). En biodigestores se aprovecha esta liberación de gases para luego ser usados como combustible. La intensidad y duración del proceso anaeróbico varían dependiendo de diversos factores, entre los que se destacan la temperatura y el pH del material biodegradado.³

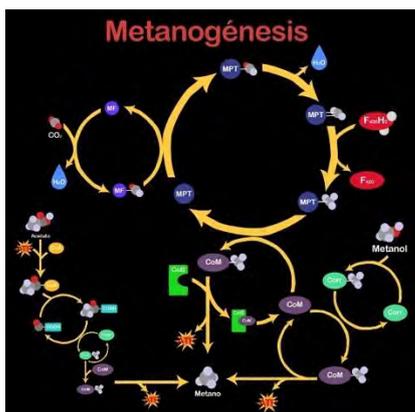


Figura 1. Ruta de metabólica de la metanogénesis.

Fuente (<http://biol4368grupo9.blogspot.mx>, 2017)

En la digestión anaeróbica, los microorganismos metanogénicos desempeñan la función de enzimas respiratorios y, junto con las bacterias no metanogénicas, constituyen una cadena alimentaria que guarda relación con las cadenas enzimáticas de células aeróbicas. De esta forma, los residuos orgánicos se transforman completamente en biogás que abandona el sistema (ver figura 1). Sin embargo, el biogás generado suele estar contaminado con diferentes componentes, que pueden complicar el manejo y aprovechamiento del mismo.⁴ Por tanto, el el objetivo de estudio es elaborar un prototipo de biodigestor con el objetivo de obtener mayor producción de gas metano para ser empleado como una alternativa del gas LP en comparación de un biodigestor comercial a partir de materia orgánica (no residuos ácidos como cáscara de naranja), lodos residuales (industriales) y bacterias (*Methanosarcinas* sp.).

Metodología. La colecta de la materia orgánica fueron desechos de la cafetería y de las carreras de gastronomía y hospitalidad de la institución de UVM campus Toluca, los lodos utilizados fueron donados por la industria alimenticia la cual contenían la bacteria *Methanosarcina* sp, el modelo de biorreactor se diseñó con base a métodos de reciclaje de materiales, se utilizó un garrafón de 20L con llaves de efluente e influente incrustados en el garrafón, la medición de la temperatura se realizó con un termostato y termómetro común y globos para medir la producción de gas en el medio (Figura 2).



Figura 2. Presentación del modelo de biorreactor con todos sus componentes

Se evaluó la DQO (Demanda Química de Oxígeno) como prueba bioquímica para determinar las fermentación y generación de gas por medio del oxígeno y se realizaron pruebas de pH para la evaluación del medio adecuado para la generación de metano mediante la bacteria (*Methanosarcina* sp).

Resultados y Discusión. Para el prototipo de 20 L. se obtuvieron los siguientes resultados, plasmados en el cuadro 1. Mediante las pruebas físicas y químicas, el pH obtenido en comparación con los resultados teóricos fue de 6.5, un medio excelente para la bacteria *Methanosarcina sp.*, como también la temperatura adecuada a 35°C, la DQO presentó una demanda de oxígeno considerable ya que es óptimo para la generación de biogás, la comparación de influente y efluente nos dio una comparativa de menos materia orgánica desechada y mejor rendimiento en el aprovechamiento de ella y así optimizar los días de producción de biogás.

Cuadro 1. Resultados teóricos y prácticos del biorreactor.

CONDICIONES	RESULTADOS TEÓRICOS	RESULTADOS PRÁCTICOS
pH	6.5 - 7.5	6.5
Temperatura	30°C – 35°C	35°C
DQO*	1500 – 2000 mg/L	7650 mg/L
INFLUENTE	N/A	25,180 mg/L
EFLUENTE	1500 – 2000 mg/L	7650 mg/L
TIEMPO	7 – 30 Días.	5 – 7 Días.

*DQO=Demanda química de oxígeno

La producción de gas metano se vio incrementada debido a la combinación de lodos residuales con la bacteria *Methanosarcina sp.* lo cual, en comparación con la literatura³, se comprueba que la sinergia de estos dos componentes aumenta la producción.

Conclusiones. Se logró el diseño de un prototipo de biodigestor capaz de convertir basura orgánica de comedor en gas metano con el fin de disminuir en gran medida con la contaminación que se vive en la actualidad.

Referencias.

1. Universidad Nacional Autónoma de México. (2014). Biodigestor: alternativa energética. Recuperado el 06/05/2017 de: http://www.feriadelasciencias.unam.mx/antiguos/feria20/feria254_01_biodigestor_alternativa_energetica.pdf
2. Coss y León M., Hugo J.; del Campo M., Cástulo I. Martín; Loza Ll., Juana A.; Durand M., Luis C.; Monteros C., Espicio; Lopez A., Eduardo; (2015). Tratamiento de sustrato de bovino y producción de biogás en un biodigestor continuo con lombricultura. E-GNOSIS, 1-16.
3. Sahn H. (1984) Anaerobic wastewater treatment. In: Immobilized Biocatalysts Saccharomyces Yeasts Wastewater Treatment. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, vol 29. Springer, Berlin, Heidelberg.
4. Santamaría, R. S., Ferrera, C. R., Almaraz, S. J. J., Galvis, S. A., Barois B. I. (2001). Dynamics and relationships among microorganisms, c-organic and n-total during composting and vermicomposting, Artículo en Agrociencia 35: 377-384. México, D.F.
5. M. en C. Sergio A. Martínez González.. (2011). Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente (RAFA's o UASB. 17/05/2017, de UNAM Sitio web: <http://chita.aragon.unam.mx/papime100310/documentos/RAFA.pdf>
6. Mecalff & Eddy, Inc.(2003) Wastewater Engineering. Treatment and reuse. (4ta edition). Ed. Mc Graw Hill.
7. Monroy. O., Famá, G., Meraz, M., Montoya, L. y Macarie, H. 2000. Anaerobic Digestion for wastewater treatment in Mexico: state of the technology. Water Research. Vol. 34. No. 6. 1803 1816.

Caracterización molecular de la cianobacteria *Fischerella* sp. en consorcio bacteriano que biodegrada fenantreno por metasecuenciación del gen 16S rARN

José Martín Márquez-Villa¹, Juan Carlos Rodríguez-Sierra¹, Santiago Cadena-Rodríguez², Daniel Cerquera-García², Nayem Amtanus Chequer³, Emanuel Hernández-Núñez⁴, José Quinantzin García-Maldonado⁴

¹Departamento de formación Integral e Institucional, UPIIG, Instituto Politécnico Nacional. Avenida Mineral de Valenciana No. 200, Fraccionamiento Industrial Puerto Interior, Silao de la Victoria, Guanajuato, C.P. 36275. jmmv.ipn@gmail.com, jurodriguez@ipn.mx; ²CONACYT, Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. santiago.cadena@cinvestav.mx; ³Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. nayem.chequer@cinvestav.mx; ⁴Cátedra de CONACYT, Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Mérida, Yuc., 97310. emanuel.hernandez@cinvestav.mx, ehernandeznu@conacyt.mx, jose.garcia@cinvestav.mx.

Resumen

Las cianobacterias son los microorganismos fotoautótrofos más antiguos. Son capaces de transformar energía solar y CO₂ atmosférico en compuestos orgánicos, además de biodegradar hidrocarburos. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), como el fenantreno, son compuestos que denotan propiedades físico-químicas particulares que los hacen de difícil remoción. En el presente trabajo, fue probada la capacidad de *Fischerella* sp. en consorcio holoaxénico con bacterias heterótrofas aerobias de biodegradar fenantreno. Se reporta 10% de aumento de densidad celular ($p < 0.0001$), 92% de remoción de fenantreno ($p < 0.0001$) y la caracterización del consorcio bacteriano capaz de biodegradar fenantreno a través de la metasecuenciación del gen 16S rARN.

Introducción

Las cianobacterias conforman un grupo muy diverso de organismos ubicuos pertenecientes al dominio *Bacteria*, capaces de realizar la fotosíntesis oxigénica para generar electrones a través de fotólisis del H₂O en el PSII y fijar nitrógeno atmosférico (N₂) (Whitton, 1992). Las cianobacterias provenientes de ecosistemas naturales mantienen relaciones estrechas con bacterias, éstas relaciones tienden a ser interacciones mutualistas, debido a ello, diversos estudios indican que cultivos holoaxénicos han arrojado mayores y eficientes rendimientos en biodegradación en comparación con cultivos axénicos (Borde *et al.*, 2003). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos que se conforman por carbón e hidrógeno, que consisten en 2 o más series de anillos de benceno fusionados en configuración lineal, angular o en arreglo agrupado. El fenantreno es un hidrocarburo aromático tricíclico que se encuentra presente en sedimentos, superficies terrestres y sistemas acuáticos, con altas concentraciones de HAPs (Kanaly y Harayama, 2000). El fenantreno no representa un riesgo a la salud humana debido a que no ha mostrado efectos genotóxicos o carcinógenos, sin embargo, se han demostrado alteraciones en la cromatina e inhibición de la comunicación intracelular en las uniones Gap (Weis *et al.*, 1998) y puede ser tóxico al ingresar a redes tróficas de peces, algas, crustáceos, y mejillones, entre otros. (Amorim *et al.*, 2011; Cerniglia y Heitkamp, 1989). Diversos análisis de consorcios bacterianos han sido ampliamente utilizados sin el requerimiento del cultivar los organismos. Estos análisis involucran caracterización molecular por metasecuenciación del gen 16S rARN a través de secuenciación por síntesis, secuenciación por ligación, y pirosecuenciación, entre otros, que otorgan información relevante sobre la diversidad microbiana presente en el consorcio. Se basan en amplificar una fracción del gen taxonómico 16S rARN a través de PCR y posteriormente introducir los amplicones a un secuenciador de nueva generación, permitiendo así la clasificación de lecturas individuales a taxones específicos (Salipante *et al.*, 2014). En este trabajo, se evaluaron las cinéticas de desarrollo celular y de biodegradación de fenantreno utilizando a la cianobacteria *Fischerella* sp. en consorcio bacteriano, y se caracterizó la comunidad microbiana a través de la metasecuenciación del gen 16S rARN.

Materiales y métodos

Microorganismo, condiciones de cultivo y sistemas de fotobiorreacción: Se cultivó por lote *Fischerella* sp. en consorcio bacteriano en medio líquido BG-11. Los inóculos fueron al 1% $\frac{v}{v}$ con base en el volumen de operación y en fase exponencial de crecimiento. El proceso de fotobiorreacción se llevó a cabo en frascos de vidrio Duran (Schott) de 250 ml con volumen de operación de 200 ml. Todos los sistemas mantuvieron condiciones de operación controladas con temperatura de los cultivos mantenida a $28 \pm 1^\circ\text{C}$, flujo de aire constante de 1.5 vvm, con lámparas fluorescentes de $73 \frac{\mu\text{mol} \cdot \text{fotón}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ y un fotoperiodo de 12 horas de luz y 12 de oscuridad (12:12). La experimentación se llevó a cabo por seis días.

Cuantificación de biomasa por peso seco: Las mediciones de peso seco se llevaron a cabo a través del secado de una membrana de $0.22 \mu\text{m}$ (Millipore) con una balanza de humedad PMB (Adam Equipment) a 140°C por 5 minutos. Posteriormente, se retiró la humedad excedente de los filtros en un desecador (Bel-Art) por 24 horas. Seguido, se realizó el pesado en balanza analítica (RADWAG Wagi Elektroniczne). La biomasa se filtró colocando la membrana en el equipo KG 47 GLASS SUPPORT (Advantec MFS, Inc.) de 300 mL y un matraz Kitasato (KIMAX) de 1000 mL, además de una bomba de vacío (WACO). La membrana con biomasa se secó utilizando la balanza de humedad PMB a 140°C por 5 minutos y se retiró la humedad excedente de los filtros con el desecador por 24 horas. Después se pesó en la balanza analítica. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

Curva patrón para cuantificación de fenantreno: Utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent) se construyeron tres curvas de calibración para fenantreno. Se prepararon 200 mL de solución etanol-agua en proporción 1:1 (v/v) para emplearlo como blanco (2 mL) y preparar distintas concentraciones de fenantreno ($0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ - $60 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ en intervalos de $5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$). Se configuró el software para detectar absorbancias en una longitud de onda de 293 nm. Todas las muestras se colocaron en celda de cuarzo UV-Vis (HACH), paso de luz 10 mm, para su medición.

Cuantificación de biodegradación de fenantreno: En la toma de muestra, los frascos se mantuvieron homogeneizados por agitación neumática del inyector de aire. Cada 24 horas se tomaron 25 μL de cada fotobiorreactor, la muestra se agregó a 2 mL de solución etanol-agua. Las lecturas se realizaron por triplicado en el espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR con parámetro de longitud de onda a 293 nm. Nuevamente, todas las muestras se colocaron en celda de cuarzo UV-Vis.

Análisis molecular de Fischerella sp. y del consorcio de bacterias heterótrofas aerobias por secuenciación masiva de ADN genómico con MiSeq de Illumina: La lisis celular para extraer ácidos nucleicos se realizó con el equipo TissueLysér LT (Qiagen), por duplicado. El ADN genómico total se obtuvo con el kit DNeasy PowerSoil (Qiagen). La calidad del ADN se revisó en gel de agarosa al 1%. Amplicones del gen 16S rARN se obtuvieron con los cebadores universales de bacteria 16SF (5'-CAGGATTAGATACCCTGGTAGTCCAC-3') y 16SR (5'-GACTTAACCCAACATCTCACGACAC-3'), enfocando las regiones V3 y V4. Los productos de la PCR se realizaron por duplicado y mezclados en proporciones iguales para la secuenciación. Los amplicones fueron purificados con perlas Agencourt AMPure XP (Beckman Coulter). Los productos de la PCR fueron indexados empleando el equipo Nextera XT Index, de acuerdo con el protocolo de Illumina. Los amplicones de la PCR identificados con código de barras se cuantificaron en el fluorómetro Qubit 3.0 (Life Technologies). El tamaño de los amplicones fue verificado en el sistema Advanced QIAxcel (Qiagen). Las librerías fueron diluidas en Tris 10 mM (pH 8.5) y mezcladas a concentraciones equimolares (9 pM). La librería final se cargó en una celda del kit MiSeq Reagent (150 ciclos), procediendo a una secuenciación de extremo único en la plataforma Illumina MiSeq (Illumina). Los datos demultiplexados generados se analizaron con la base bioinformática de datos de código abierto QIIME2 (2017.11). Los errores de la secuenciación fueron corregidos para resolver las secuencias variantes de los amplicones y fueron dirigidas con el complemento DADA2, las quimeras fueron retiradas con el método "consensus". La asignación taxonómica de los representantes ASVs se realizó a través del complemento VSEARCH, contra la base de datos del gen SILVA. Se construyó una filogenia con base en los ASV resueltos utilizando el algoritmo FastTree. El análisis de las comunidades microbianas

y los gráficos generados fueron desarrollados en R (Rcore-team 2012) empleando las librerías phyloseq, ggplot2 y vegan.

Resultados y discusiones

Se estableció una curva de calibración para la cuantificación de fenantreno, en donde, se señala con el 95% de confianza que la recta de ajuste lineal, $y = 0.00203 * x + 0.0136$ con ajuste de $R^2=0.9755$, se encuentra dentro de las bandas de confianza ($p<0.05$).

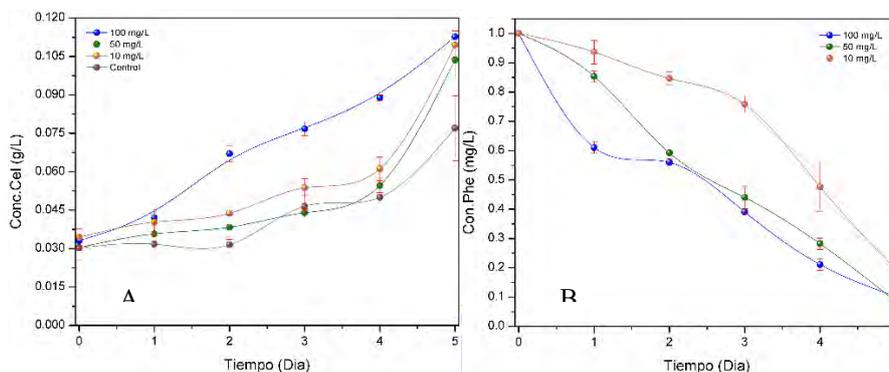


Figura 1. Comportamientos de desarrollo celular (A) de *Fischerella* sp. en consorcio holoaxénico ($p<0.0001$) y comportamientos de biodegradación (B) de fenantreno normalizados ($p<0.0001$).

En la figura 1-A se muestran los cuatro comportamientos monitoreados de desarrollo celular por seis días, en donde, es contrastante el aumento de biomasa con base en el suministro de fenantreno al medio de cultivo BG-11 como fuente de carbono adicional en relación con el cultivo de control sin hidrocarburo. Se observa que a partir del sexto día los comportamientos de desarrollo celular en los cultivos que tuvieron presencia de fenantreno comenzaron a mostrar una tendencia homóloga, esto puede asociarse a la baja concentración de fenantreno detectada por el mecanismo de quimiotaxis que poseen *Fischerella* sp. y las bacterias heterótrofas aerobias (Ashby, 2004). Los resultados obtenidos corresponden con los reportados en diversos estudios (Okerentugba y Ezeronye, 2003; Rahman *et al.*, 2002), los cuales señalan que las cinéticas de desarrollo de biomasa en presencia de hidrocarburos se ajustan a la típica cinética de Monod, en donde, las fases de adaptación son prácticamente inexistentes o reducidas, con fases logarítmicas aceleradas considerablemente. La figura 1-B muestra la cinética biodegradación de fenantreno por *Fischerella* sp. en consorcio holoaxénico con bacterias heterótrofas aerobias después de seis días de operación. Las concentraciones iniciales de fenantreno a $100 \frac{mg}{L}$, $50 \frac{mg}{L}$ y $10 \frac{mg}{L}$ se redujeron hasta un 89.76%, 91.39% y 80.43%, respectivamente. La concentración de fenantreno en todos los tratamientos fluctuó a través del periodo monitoreado, en donde, la mayor biodegradación de fenantreno fue obtenida para el tratamiento con $50 \frac{mg}{L}$. Los datos del control no se muestran debido a nula variación en la concentración de fenantreno. En consecuencia, se muestran parámetros cinéticos promedio asociados al desarrollo de biomasa, en donde, se denota un aumento de la velocidad específica de crecimiento (μ) y disminución del tiempo de duplicación (t_d) en los sistemas de fotobiorreacción con concentraciones de fenantreno frente al sistema de control.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de desarrollo celular de la cinética de biodegradación de fenantreno.

Parámetro	Concentración de Fenantreno			
	$100 \frac{mg}{L}$	$50 \frac{mg}{L}$	$10 \frac{mg}{L}$	$0 \frac{mg}{L}$
$\mu \left(\frac{1}{día}\right)$	0.2255 ± 0.0146	0.4818 ± 0.0386	0.4445 ± 0.1800	0.2220 ± 0.0346
$t_d \text{ (día)}$	3.0818 ± 0.2064	1.4432 ± 0.1156	1.6987 ± 0.6880	3.1607 ± 0.4933

Tabla 2. Parámetros cinéticos de desarrollo celular de la cinética de biodegradación de fenantreno.

Parámetro cinético	Concentración de Fenantreno		
	100 $\frac{mg}{L}$	50 $\frac{mg}{L}$	10 $\frac{mg}{L}$
Y_{xs} ($\frac{g\ Fischerella\ sp.}{mg\ Fenantreno}$)	0.0013±0.0006	0.0010±0.00007	0.0162±0.0103
q_s ($\frac{1}{día}$)	186.6667±13.7043	1133.7±48.0653	59.4386±38.8280

La tabla 1 contrasta que *Fischerella* sp. presentó ligera aceleración en su desarrollo de biomasa a través de los cultivos con presencia de fenantreno, sin embargo, bajo la concentración de 50 $\frac{mg}{L}$ presentó relativamente la mayor velocidad específica de crecimiento en comparación a los demás cultivos con presencia y ausencia de fenantreno. Además, es posible que las bacterias heterótrofas aerobias hayan establecido apoyo mutualista en el desarrollo celular de *Fischerella* sp. al metabolizar los diversos compuestos de carbono sintetizados fotosintéticamente por la cianobacteria (Bateson y Ward, 1988). En la tabla 2 se muestran parámetros cinéticos promedio asociados a la biodegradación de fenantreno, en donde, se muestra la velocidad específica de consumo de sustrato (q_s) y el rendimiento aparente biomasa-sustrato (Y_{xs}) en los sistemas de fotobiorreacción con concentraciones de fenantreno. Es evidente a través del ajuste de los datos cuantificados que los cultivos suministrados con 50 $\frac{mg}{L}$ lograron una mayor asimilación de fenantreno a su metabolismo.

La identificación taxonómica de la comunidad bacteriana en abundancia relativa a nivel familia se muestra en la figura 2.

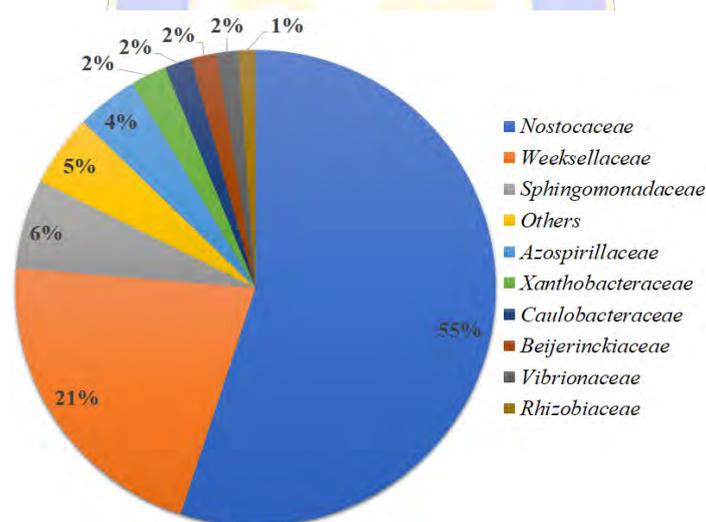


Figura 2. Clasificación taxonómica de la comunidad microbiana con abundancia $\geq 1\%$ de las familias dominantes.

El consorcio bacteriano se distribuye entre 8 diferentes tipos de familias que incluyen *Nostocaceae*, *Weeksellaceae*, *Sphingomonadaceae*, otros, *Azospirillaceae*, *Xanthobacteraceae*, *Caulobacteraceae*, *Beijerinckiaceae*, *Vibrionaceae* y *Rhizobiaceae*. Las familias con la mayor abundancia relativa son *Nostocaceae* (55%) y *Weeksellaceae* (21%), en donde, *Fischerella* sp. pertenece a la familia *Nostocaceae* de acuerdo con todas secuencias clasificables del gen 16S rARN. Diversos estudios han reportado a *Nostocaceae*, *Weeksellaceae*, *Sphingomonadaceae*, *Beijerinckiaceae* y *Vibrionaceae* como familias de microorganismos con la capacidad de metabolizar HAPs (Cerniglia, 1993; Elnaker *et al.*, 2018; Porwal *et al.*, 2014). Por ende, es posible sugerir una relación entre el aumento de la biomasa y la asimilación de fenantreno a la actividad metabólica de *Fischerella* sp. y de las bacterias heterótrofas aerobias, en donde, la biodegradación de HAPs es lograda a través de interacciones mutualistas entre diversas cepas.

Conclusiones

A través de *Fischerella* sp. en consorcio holoaxénico con bacterias heterótrofas aerobias en medio BG-11 se apreciaron comportamientos de degradación de fenantreno durante los seis días de operación monitoreados. Se describe la capacidad de biodegradación indirecta de fenantreno por *Fischerella* sp. y del consorcio bacteriano para potenciar su crecimiento, siendo las responsables de la remoción de fenantreno y transformarlo en fuente de carbono y energía. Se establecieron modelos y parámetros cinéticos para la degradación de fenantreno a través de modelos ya definidos para futuros estudios, empleando al fenantreno como contaminante aromático modelo de HAPs para determinar factores que afectan la capacidad de biodisponibilidad por biodegradación y las tasas de remoción microbiana en condiciones ambientales. A través de la caracterización molecular por metasecuenciación en Illumina MiSeq, se confirma que el consorcio posee familias bacterianas reportadas en estudios como las responsables efectivas de la biodegradación de HAPs. Se corrobora en el presente trabajo y con otros estudios taxonómicos más específicos que la familia *Nostocaceae* con mayor abundancia relativa refiere a la cianobacteria *Fischerella* sp. como la responsable indirecta de la biodegradación de fenantreno. La biodegradación de HAPs en consorcios bacterianos debe ser examinada con mayor precisión y énfasis a través de biología sintética hacia interacciones mutualistas cianobacteria-bacteria entre diferentes especies, compuestos derivados del petróleo y los factores ambientales en orden de potenciar las aplicaciones en biorremediación.

Referencias bibliográficas

1. Amorim, M. J. B., Oliveira, E., Teixeira, A. S., Gravato, C. S., Loureiro, S., Guilhermino, L. C., Van Gestel, C. A. M., y Soares, A. M. V. M. (2011). Toxicity and bioaccumulation of phenanthrene in *Enchytraeus albidus* (Oligochaeta: Enchytraeidae). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(4), 967–972.
2. Ashby, M. K. (2004). Survey of the number of two-component response regulator genes in the complete and annotated genome sequences of prokaryotes. *FEMS Microbiology Letters*, 231(2), 277–281.
3. Bateson, M. M., y Ward, D. M. (1988). Photoexcretion and fate of glycolate in a hot spring cyanobacterial mat. *Applied and environmental microbiology*, 54(7), 1738–43.
4. Borde, X., Guieysse, B., Delgado, O., Muñoz, R., Hatti-Kaul, R., Nugier-Chauvin, C., Patin, H., y Mattiasson, B. (2003). Synergistic relationships in algal-bacterial microcosms for the treatment of aromatic pollutants. *Bioresource Technology*, 86(3), 293–300.
5. Cerniglia, C. E. (1993). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, 4, 331–338.
6. Cerniglia, C. E., y Heitkamp, M. A. (1989). Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the aquatic environment. En U. Varanasi (Ed.), *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment* (pp. 41–68). Florida: CRC PRESS.
7. Elnaker, N. A., Elektorowicz, M., Naddeo, V., Hasan, S. W., y Yousef, A. F. (2018). Assessment of microbial community structure and function in serially passaged wastewater electro-bioreactor sludge: An approach to enhance sludge settleability. *Scientific Reports*, 8(7013), 1–11.
8. Jones, A. K. (1982). The interaction of algae and bacteria. En A. T. Bull y J. H. Slater (Eds.), *Microbial Interactions and Communities* (pp. 189–247). Nueva York: Academic Press.
9. Kanaly, R. A., y Harayama, S. (2000). Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *Journal of Bacteriology*, 182(8), 2059–2067.
10. Markou, G., y Georgakakis, D. (2011). Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. *Applied Energy*, 88, 3389–3401.
11. Okerentugba, P. O., y Ezeronye, O. U. (2003). Petroleum degrading potentials of single and mixed microbial cultures isolated from rivers and refinery effluent in Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 2, 288–292.
12. Porwal, H. ., Mane, A. V., y Velhal, S. G. (2014). Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge. *Water Resources and Industry*, 9, 1–15.
13. Prescott, L. M., Harley, J. P., y Klein, D. A. (2002). *Microbiología. McGRAW-HILL INTERAMERICANA* (5a ed.). Madrid: McGraw-Hill-Interamericana de España, S.A.U.
14. Rahman, K. S. M., Rahman, T., Lakshmanaperumalsamy, P., y Banat, I. M. (2002). Occurrence of crude oil degrading bacteria in gasoline and diesel station soils. *Journal of Basic Microbiology*, 42(4), 284–291.
15. Salipante, S. J., Kawashima, T., Rosenthal, C., Hoogestraat, D. R., Cummings, L. A., Sengupta, D. J., Harkins, T. T., Cookson, B. T., y Hoffman, N. G. (2014). Performance comparison of Illumina and Ion Torrent next-generation sequencing platforms for 16S rRNA-based bacterial

- community profiling. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(24), 7583–7591.
16. Weis, L. M., Rummel, A. M., Masten, S. J., Trosko, J. E., y Upham, B. L. (1998). Bay or baylike regions of polycyclic aromatic hydrocarbons were potent inhibitors of Gap junctional intercellular communication. *Environmental Health Perspectives*, 106(1), 17–22.
 17. Whitton, B. A. (1992). Diversity, ecology and taxonomy of the cyanobacteria. En N. H. Mann y N. G. Garr (Eds.), *Photosynthetic Prokaryotes* (6ta ed., pp. 1–51). Londres: Biotechnology handbooks.
 18. Zehr, J. P., Bench, S. R., Carter, B. J., Hewson, I., Niazi, F., Shi, T., Tripp, H. J., y Affourtit, J. P. (2008). *Globally distributed uncultivated oceanic N₂-fixing cyanobacteria lack oxygenic photosystem II* (Vol. 322). California.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

CONTENIDO

Efecto Cinético Isotópico en la Ruptura de un Modelo del Paraoxón con Guanidina	120
Efecto isotópico cinético del disolvente en la ruptura ácido-base del DPpNPP y paraoxón con formamida	123
Óxido de hierro nanométrico para transformar glicerol	126
Estudio de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado para promover la reacción Fenton heterogéneo como estrategia para degradación de sulfametoxazol presente en el agua	129
Nanopartículas de Rh estabilizadas con piridina en líquido iónico como catalizadores selectivos en la hidrogenación de acetofenona y benzaldehído	132
Ruptura de un triéster modelo de Paraoxón, estudio detallado del mecanismo ácido base mediante el efecto de disolvente, la fuerza ácido-base de los catalizadores y efectos cinéticos isotópicos de disolvente.	136
Degradación fotocatalítica de 2,4-d mediante vanadato de bismuto irradiado con luz visible	140



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto Cinético Isotópico en la Ruptura de un Modelo del Paraoxón con Guanidina

Figueroa-Pérez, Jesús Enrique¹; González-Martínez, Sandra Mónica², Guerrero-Lara, Luis Ricardo¹; Corona-Martínez, David Octavio¹

¹Universidad de Sonora, Departamento de Ciencias de la Salud, Blvd. Bordo nuevo S/N, Antiguo Ejido Providencia, C. P. 85040, Cd. Obregón, Sonora, México. ²Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N. Col. Centro, C. P. 83000, Hermosillo, Sonora.

e-mail: jfigueroa_perez@icloud.com

Resumen

El paraoxón es un plaguicida del tipo organofosforado usado comúnmente en la industria agrícola, su acción radica en la inhibición de la acetilcolinoesterasa, además es un producto persistente en suelos y productos agrícolas. Por lo anterior, en el presente trabajo se realizaron estudios del efecto isotópico cinético del disolvente en la ruptura del DPpNPP, un sustrato modelo del paraoxón con guanidina. Los estudios cinéticos se siguieron a través de espectrofotometría variando la neutralización del amortiguador guanidina/guanidinio en medios DMSO-H₂O y DMSO-D₂O (4:1). La razón de las constantes de rapidez obtenidas para ambos medios; $k_H/k_D = 0.88$, indica un efecto isotópico cinético del disolvente del tipo inverso, lo cual pone en evidencia la existencia de la transferencia de un protón en la etapa determinante de la reacción.

Introducción

Los ésteres de fosfato son moléculas que se encuentran en distintas estructuras naturales y llevan a cabo diversos papeles importantes para la vida. Desde la participación en vías metabólicas, hasta en la formación de membranas celulares [1]. Dentro de los ésteres de fosfato es posible encontrar los triésteres de fosfato, los cuales han sido sintetizados por el hombre. En la década de 1930 comenzó a implementarse el uso de los organofosforados para la fabricación de insecticidas o pesticidas, pero al ver la nula selectividad de estos compuestos ante los organismos vivos fueron sintetizados otros compuestos similares, como el Sarín y el Somán, para ser usados como armas bélicas [2].

El paraoxón, un pesticida organofosforado comercial, es muy utilizado en la agricultura para la destrucción de plagas. Se ha confirmado la toxicidad de este pesticida, el cual, al igual que otros organofosforados, inhiben la actividad de la enzima acetilcolinoesterasa, mediadora de la sinapsis nerviosa en el organismo, causando una serie de manifestaciones clínicas derivadas de la intoxicación. Estudios cinéticos previos realizados en el grupo de investigación han logrado determinar las condiciones óptimas para la catálisis básica del difenil p-nitrofenil fosfato (DPpNPP), un sustrato modelo del pesticida paraoxón [3-5]. Junto a esto también se ha llegado a proponer un posible mecanismo (Figura 1).

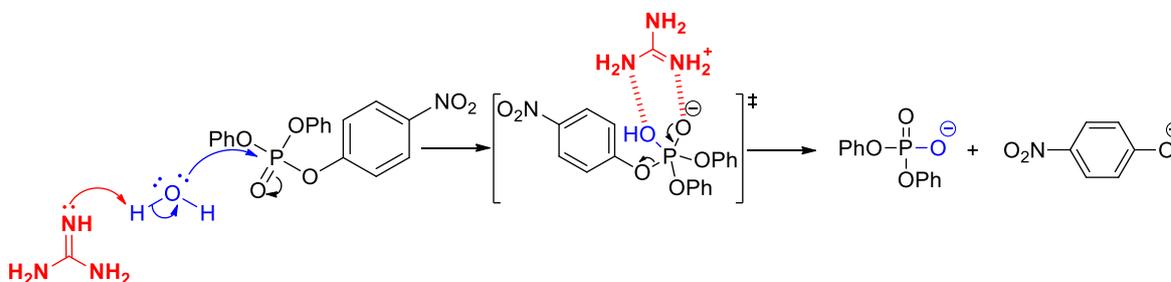


Figura 1. Posible mecanismo para la catálisis básica del DPpNPP con guanidina.

La ruptura de enlaces, su formación o re-hibridación durante el paso determinante de la reacción es información que no se puede obtener con un simple estudio cinético. Para resolver esta situación es posible

intercambiar uno o más átomos por sus respectivos isótopos. Este tipo de cambios se conocen como efectos isotópicos cinéticos. Los estudios de los efectos isotópicos de disolvente son una técnica muy importante para investigar el papel del disolvente en la reacción. Cuando sustituimos H_2O por D_2O , es inevitable la existencia de muchos efectos de sustitución en diferentes sitios. Los efectos involucrados se pueden describir mediante la teoría de los factores de fraccionamiento [6]. Con el fin de confirmar el mecanismo previamente propuesto, en el presente trabajo se realizó un estudio del efecto cinético isotópico del disolvente en la ruptura del difenil *p*-nitrofenil fosfato (DPpNPP) mediante el uso de guanidina como catalizador en mezclas DMSO- D_2O en proporciones 4:1.

Materiales y Métodos

Para llevar a cabo los experimentos, se utilizó DPpNPP como sustrato modelo del pesticida paraoxón. Los disolventes utilizados fueron; dimetilsulfóxido anhidro (pureza $\geq 99.5\%$) y fue utilizado sin tratamiento previo, agua desionizada obtenida del equipo Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure y agua deuterada (D_2O), de Sigma Aldrich, con una pureza del 99.9% y se utilizó sin tratamiento previo. Para la ruptura catalítica se generó el amortiguador mediante la mezcla de proporciones adecuadas de cloruro de guanidinio e hidróxido de tetrametil amonio. Los estudios cinéticos de la reacción de ruptura del DPpNPP se realizaron monitoreando la formación del 4-nitrofenolato con un espectrofotómetro modelo Cary 60 de doble haz de luz (con lámpara de xenón), equipado con multicelda y un recirculador de agua PCB-1500, ambos equipos de la marca Agilent Technologies. Las condiciones de reacción fueron de pseudo primer orden usando concentraciones del DPpNPP del orden de $50 \mu\text{mol/L}$ a 37°C . Los experimentos consistieron en hacer un perfil de concentración total del amortiguador guanidinio (en un intervalo de 2 a 24 mmol/L) neutralizado al 80%, en mezclas DMSO- D_2O y DMSO- H_2O en proporciones 4:1. Lo anterior con el fin de obtener la constante catalítica correspondiente al medio acuoso (k_H) y su homólogo isotópico en agua deuterada (k_D). Una vez obtenidas ambas constantes, es posible tener más evidencias del mecanismo propuesto.

Resultados y Discusión

En estudios previos se encontró que la guanidina presenta una ruptura eficiente del sustrato modelo del paraoxón el DPpNPP en una mezcla de 80% de Dimetilsulfóxido con agua. Asimismo, en estos estudios previos se ha propuesto un mecanismo de la ruptura mediante la desprotonación de una molécula de agua del medio por la especie neutra. Este tipo de mecanismo sugiere la transferencia de un ion hidrógeno del agua a la base guanidina, con un posterior ataque del ion hidróxido formado. Con esto en mente, se realizó un experimento de efecto cinético isotópico de disolvente, mediante la realización de una comparación de la reacción en agua normal y en agua deuterada. En la figura 1 se muestra el experimento de efecto de disolvente para la ruptura del DPpNPP con guanidina en la mezcla de reacción utilizada. En esta figura podemos observar que en el perfil que se realizó en agua deuterada la reacción es más rápida. Esto significa que en la reacción tenemos un efecto isotópico inverso, los valores de las constantes catalíticas con guanidina en agua deuterada y en agua normal son, $7.8(0.1)$ y $6.9(0.2) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Lo anterior indica que el valor de k_H/k_D es 0.88, este valor pone en evidencia la existencia de la transferencia de un ion hidrógeno en el paso determinante de la reacción.

El valor obtenido para el efecto isotópico que es inverso, muestra que hay un equilibrio en la etapa limitante de la reacción. Lo que da peso al posible mecanismo propuesto para la ruptura del DPpNPP por guanidina, es decir, la guanidina desprotona a una molécula de agua y el hidróxido generado es el que lleva acabo la ruptura del sustrato. El valor de 0.88 para el efecto isotópico es muy similar al obtenido para la ruptura del HpNPP, un diéster modelo del ARN en la reacción de ruptura con iones hidróxido [7]. Esto muestra que en la reacción de ruptura del DPpNPP es muy importante la presencia de agua que pueda servir como nucleófilo, es decir, la presencia de un nucleófilo es de suma importancia en la ruptura de este tipo de compuestos. Un estudio preliminar de inventario de protones muestra que existe tal transferencia de iones hidrógeno con un equilibrio, se requieren más experimentos para poder medir los factores de fraccionamiento con mayor certeza, pero se observa claramente la existencia de un efecto isotópico inverso.

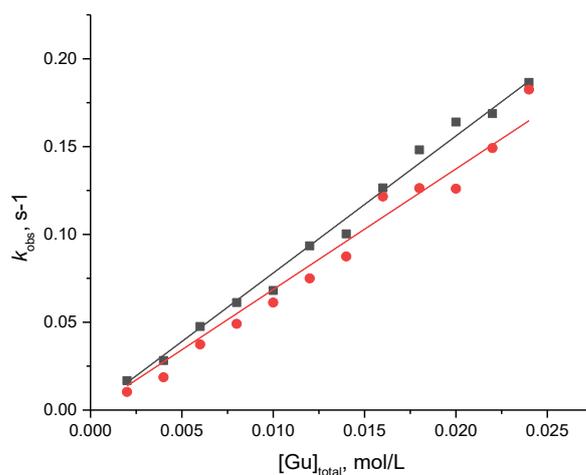


Figura 1. Catálisis de la transesterificación del DPpNPP con el amortiguador Guanidina/Guanidinio al 80% neutralizado. Los cuadros negros representan las constantes obtenidas para los experimentos en D₂O, mientras que los círculos rojos los hechos en H₂O.

Conclusión

Del estudio realizado para el efecto isotópico cinético de disolvente en la ruptura del DPpNPP con guanidina, se encontró la transferencia de un protón en la etapa determinante de la reacción, razón por la cual se pudo medir el efecto isotópico. Esta transferencia es atribuida a la desprotonación de una molécula de agua del medio, debido a que el sustrato no tiene hidrógenos que puedan ser sustraídos. Además, estudios previos de efecto de disolvente muestran la presencia de la molécula de agua en el mecanismo. Al ser un efecto isotópico inverso, involucra un equilibrio que puede ser explicado con la desprotonación de la molécula de agua por la guanidina.

Bibliografía

- [1] Mathews C., Van Holde K., Appling D. & Anthony-Cahill, S. (2013). Bioquímica. Madrid: Pearson educación.
- [2] Tarrat N. Alkaline hydrolysis of phosphate triesters in solution: Stepwise or concerted? A theoretical study. J Mol Struct THEOCHEM [Internet]. Elsevier B.V.; 2010;941(1-3):56-60. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.001>.
- [3] Ramos Mayboca, M. (2018). Ruptura Ácido-Base con Guanidina, en la Hidrólisis del Difenil p-nitrofenilfosfato (DPpNPP), en mezclas DMSO-H₂O. Ciudad Obregón, Sonora: Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora. Departamento de Ciencias de la Salud.
- [4] Coronado Valenzuela. Horacio (2017). Estudio del Mecanismo de la Hidrólisis Ácido-Base de un Triéster de Fosfato Modelo de Pesticidas Organofosforados en Mezclas de Acetonitrilo-Agua. Ciudad Obregón, Sonora: Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora. Departamento de Ciencias de la Salud.
- [5] Corona Martínez, D. (2011). ESTUDIOS DE LA HIDRÓLISIS BIOMIMÉTICA POR EL MECANISMO ÁCIDO BASE DE SUSTRATOS MODELOS DEL ARN. Ciudad de México. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónomas de México. Programa de maestría y doctorado en ciencias químicas.
- [6] Anslyn E V, Dougherty DA. Modern Physical Organic Chemistry. 2006. 1146 p.
- [7] Corona D., Taran O., Yatsimirsky A. Mechanism of general acid-base catalysis in transesterification of RNA model phosphodiester studied with strongly basic catalysts. Org. Biomol. Chem.; 2010; 8: 873-880.

Efecto isotópico cinético del disolvente en la ruptura ácido-base del DPpNPP y paraoxón con formamidina

Guerrero-Lara, Luis Ricardo¹; González-Martínez, Sandra Mónica²; Figueroa-Pérez, Jesús Enrique¹; Corona-Martínez, David Octavio¹

¹Universidad de Sonora, Departamento de Ciencias de la Salud, Blvd. Bordo nuevo S/N, Antiguo Ejido Providencia, C. P. 85040, Cd. Obregón, Sonora, México. ²Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N. Col. Centro, C. P. 83000, Hermosillo, Sonora.

e-mail: ricardolara9510@gmail.com

El paraoxón es un plaguicida que actúa indiscriminadamente sobre cualquier organismo vivo, inhibiendo la acción de la enzima acetilcolinoesterasa. Lo anterior es motivo suficiente para la búsqueda de compuestos que catalicen la ruptura de este plaguicida a partir del conocimiento del mecanismo. Para este trabajo se utilizó el DPpNPP como sustrato modelo del paraoxón, se realizaron experimentos del efecto isotópico cinético del disolvente medidos mediante espectrofotometría, mediante el uso de variaciones en la neutralización del amortiguador formamidina en medios acuosos y deuterados [DMSO-X₂O (4:1), X = D o H]. La razón de ambas constantes de rapidez ($k_H/k_D > 1$) indica la participación de una molécula de agua en el mecanismo con al menos una transferencia de iones hidrógeno.

Introducción

Los triésteres de fosfato han sido utilizados desde hace muchos años para la elaboración de plaguicidas, insecticidas y como armas químicas para fines bélicos. Está demostrado que este tipo de fosfatos producen una acción inhibitoria sobre la acetilcolinoesterasa [1], una enzima encargada de la hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina, repercutiendo en el SNC.

Tanto en el Valle del Yaqui como en otras regiones del norte de México y el sur de EUA, se han realizado estudios que comprueban la presencia y persistencia de compuestos organofosforados en hogares, principalmente rurales, y en trabajadores del sector agrícola [2]. Esto se ha convertido lentamente en un problema de contaminación tanto del agua como de los suelos, provocando así problemas de salud en tales poblaciones.

Debido a lo anterior, es de suma importancia investigar la degradación de los triésteres de fosfato, las condiciones de esta y el mecanismo de reacción en un microambiente controlado. En nuestro grupo de investigación se han investigado diversos amortiguadores del grupo de las guanidinas y amidinas, como la formamidina, como catalizadores en la ruptura del sustrato modelo difenil *p*-nitrofenil fosfato (DPpNPP) (figura 1) [3]. Asimismo, se ha considerado el papel del disolvente en el mecanismo de hidrólisis de triésteres de fosfato, sin haberse confirmado aún un mecanismo para la reacción. En el presente trabajo se muestran los estudios de efecto isotópico cinético del disolvente (k_H/k_D), en mezclas de DMSO-H₂O y DMSO-D₂O, en la ruptura del DPpNPP con formamidina. Este estudio permitirá dar más evidencia al mecanismo propuesto a partir de los efectos de disolvente y otros estudios cinéticos y de resonancia magnética nuclear.

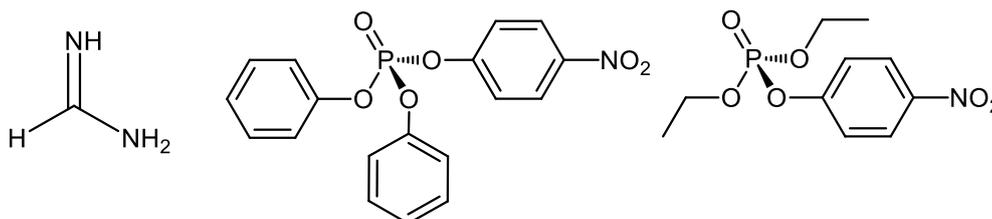


Figura 1. Formamidina, DPpNPP y paraoxón, respectivamente.

Materiales y métodos

Para llevar a cabo los experimentos, se utilizó el sustrato modelo DPpNPP previamente sintetizado mediante una modificación de la metodología descrita por Bunton *et al.* [4]. Todos los experimentos fueron realizados en un medio con mezclas binarias de los disolventes dimetilsulfóxido (DMSO) sin algún tratamiento previo (pureza $\geq 99.5\%$), agua desionizada y agua deuterada (D_2O) con una pureza del 99.9%. Para la catálisis se generó el amortiguador mediante la mezcla de proporciones adecuadas de cloruro de formamidina al 97% de pureza e hidróxido de tetrametilamonio. Los estudios cinéticos se realizaron monitoreando la formación del 4-nitrofenolato a 420 nm, con un espectrofotómetro modelo Cary 60 de doble haz de luz (con lámpara de xenón), equipado con multicelda y un recirculador de agua PCB-1500. Las condiciones de reacción fueron de pseudo primer orden, usando concentraciones de sustrato de 50 $\mu\text{mol/L}$ a 37°C en mezclas DMSO-agua 4:1. Los experimentos consistieron en realizar perfiles de neutralización con DPpNPP en proporciones de formamidina del 10% al 90% neutralizada. Esto para determinar la especie o especies químicas del amortiguador que están participando en la reacción y conocer las constantes de rapidez de esta. Por último, se realizó un efecto isotópico cinético del disolvente siguiendo la metodología anterior, con el cambio del agua desionizada por agua deuterada.

Resultados y discusión

El mecanismo de la ruptura del sustrato modelo del paraoxón, el difenil *p*-nitrofenil fosfato (DPpNPP, por sus siglas en inglés), ha sido estudiada previamente mediante pruebas cinéticas del efecto de disolvente, determinación de la ley de rapidez, efecto de la basicidad de los catalizadores ácido-base y la determinación de los productos de la reacción. En este trabajo se presenta un estudio del efecto isotópico cinético del disolvente con uno de los compuestos que se ha probado en la ruptura del sustrato modelo; formamidina. Los experimentos se hicieron en mezclas de 80% de DMSO con agua o con agua deuterada, haciendo perfiles de neutralización de formamidina. En la figura 2 se muestra el gráfico obtenido del promedio de las mediciones hechas. El valor para k_H/k_D fue de 1.2, lo que indica un efecto isotópico normal y es indicativo de la transferencia de iones hidrógeno en el paso determinante de la reacción. Debido a que el sustrato no presenta en su estructura hidrógenos que puedan transferirse, lo más factible es que la transferencia se dé por parte del catalizador o por parte del medio. Del perfil mostrado en la figura 2, se observa que hay una dependencia por la forma básica del catalizador, por lo que se puede inferir que el efecto isotópico encontrado pueda deberse a una posible desprotonación de una molécula del agua del medio por la base. En los estudios hechos de efecto de disolvente se encontró la dependencia con una molécula de agua. Ambas evidencias muestran que existe lo más probable es que la base formamidina desprotona una molécula de agua y el hidróxido generado sea el que se una al fósforo y esto generó la ruptura.

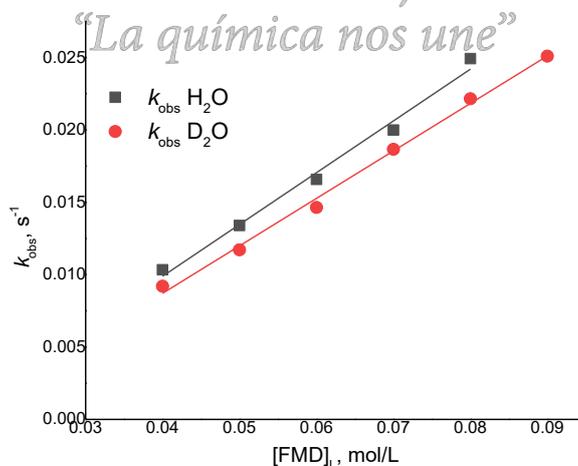


Figura 2. Efecto isotópico del disolvente con formamidina.

Otra evidencia encontrada es que el producto de la reacción es el difenil fosfato y el 4-nitrofenolato. Ambos productos fueron determinados mediante experimentos cinéticos en Resonancia Magnética Nuclear de protón y de fósforo. En los estudios de la resonancia de protón se determinaron las estructuras con los desplazamientos obtenidos, característicos de cada compuesto. En el caso de la Resonancia Magnética de fósforo, se encontró que la señal se desplazaba desde -16.2 ppm hasta 2.3 ppm. Lo anterior indica que el triéster se rompe para formar difenil fosfato.

El valor obtenido para el efecto isotópico cinético del disolvente es algo sorprendente ya que, por el mecanismo propuesto, se esperaba un efecto inverso. Un estudio preliminar de inventario de protones muestra que la transferencia de protones no es de uno sólo, si no de al menos dos (faltan más experimentos para tener más certidumbre de las mediciones). Esto puede indicar la presencia del efecto isotópico debido a una etapa de equilibrio, que favorece la propuesta del mecanismo hecho en el grupo.

Conclusiones

En el presente trabajo se encontró con los resultados del efecto isotópico de disolvente la existencia de una transferencia de iones hidrógeno en el paso determinante del mecanismo de reacción. El valor de k_H/k_D fue de 1.2, lo que indica una posible transferencia y equilibrio.

Bibliografía

- [1] Delfino RT, Ribeiro TS, Figueroa-Villar JD. Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.* 2009;20(3):407-428
- [2] SILVIERA, Maria Isabel; CARDOZA A. Valoración del riesgo de exposición a insecticidas organofosforados en adultos del sexo masculino en Sonora, México. *Ciancia@Uaq.* 2011;4(2)
- [3] Valenzuela Fiel, R. (2018). Catálisis con Compuestos Amidinio en la Ruptura Ácido-Base de un Triéster de Fosfato Modelo de Pesticida. Ciudad Obregón, Sonora: Propuesta a Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. Departamento de Ciencias de la Salud.
- [4] Gulick Jr. W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 2928.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Óxido de hierro nanométrico para transformar glicerol

Nancy Martín, Margarita Viniegra y Francisco García Delgado

Depto. Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 CDMX, México.

*mgnc@xanum.uam.mx

Resumen.

Se sintetizaron catalizadores de óxido de hierro nanométrico por dos métodos de síntesis: deposición-precipitación (DP) y sol-gel con micelas invertidas (MI) para su uso en la transformación de glicerol en fase gas. Se compararon con dos muestras comerciales: hierro nanométrico (Fe-Nano-C) y oxihidróxido de hierro (FeOOH-C). Se caracterizaron por DRX, TGA y adsorción de N₂. Los resultados mostraron que el método de síntesis influye en la estructura y en consecuencia, en su comportamiento catalítico evaluado en la transformación de glicerol en fase gas. El orden de actividad fue: Fe-Nano-C > Fe(MI) > FeOOH-C > Fe(DP). Hubo diferencias en la selectividad, sin embargo en tres de las muestras se encontró una mayor selectividad hacia acetol.

1. Introducción.

El óxido de hierro es un compuesto que se puede presentar bajo diferentes formas polimórficas como son la hematita (α -Fe₂O₃), la magnetita (Fe₃O₄) y la maghemita (γ -Fe₂O₃). En las últimas décadas, estos óxidos de hierro han mostrado un gran interés por sus atractivas propiedades tanto eléctricas, ópticas y magnéticas, para diversas aplicaciones como son su uso como pigmentos inorgánicos, depósitos magnéticos, sensores de gases, en la industria electrónica, para almacenamiento de información y refrigeradores magneto-eléctrico, como adsorbentes y en aplicaciones catalíticas [1].

El efecto catalítico de los óxidos de metales de transición depende tanto de su tamaño de partícula como de su área superficial. Esto es que al reducir del tamaño de partícula se tiene un aumento de átomos en la superficie y en consecuencia, un aumento en la actividad catalítica, en particular, en las reacciones de oxidación [2].

Actualmente, la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro puede ser obtenida por varios métodos como co-precipitación, deposición-precipitación, sol-gel, microemulsión o descomposición térmica [1-2]. Otro método novedoso, es el desarrollado por la Universidad de Connecticut (UC) que se basa en el método de sol-gel por micelas inversas usando una plantilla (*template*) suave que crea y controla a la formación de poros [3]. Con el fin de preparar catalizadores de óxidos de hierro (III) másicos con tamaño nanométrico se usaron dos métodos, el método de micelas invertidas modificado (MI) de la UC y reportado por Jian T. y col. [4], y el método de deposición-coprecipitación (DP) [3]. Se compararon con dos muestras comerciales, oxihidróxido de hierro y hierro nanométrico, ambas de Aldrich.

Para la evaluación de la actividad y selectividad de las muestras se seleccionó a la reacción de deshidratación /deshidrogenación de glicerol en fase gas. En esta reacción se pueden obtener como productos principales a la acroleína, la hidroxiacetona o acetol y al alcohol alílico. En este sentido, es posible orientar la selectividad de los diferentes productos según las propiedades y estructura de los catalizadores.

2. Experimental.

Se prepararon catalizadores de óxidos de hierro nanométrico por dos métodos diferentes. El primer método por DP usando nitrato de hierro nonahidratado como sal precursora y carbonato de sodio como agente alcalinizante (pH=9) para obtener el óxido de hierro. Luego se calcinó en aire a la temperatura de 623 K (Fe(DP)). Como segundo método, se usó el método sol-gel por micelas invertidas modificado [4] usando como precursor nitrato de hierro nonahidratado, como solvente, butanol, además, de ácido nítrico y polímero Plurónico P-123 (polipropilenglicol-etilenglicol-polietilenglicol) como plantilla suave, todos de Aldrich. Después de la formación del gel a temperatura ambiente se dejó en una estufa a 373 K. Luego se centrifugó y se lavó dos veces con etanol y se secó en vacío a temperatura ambiente. La muestra se calcinó en aire a 623 K por 4 h (Fe(MI)). Se usaron dos muestras comerciales como referencia: hierro nanoestructurado (Fe-Nano-C) y oxihidróxido de hierro (FeOOH-C), ambas de Aldrich.

La reacción catalítica de glicerol en fase gas se llevó a cabo en un sistema de flujo, a presión atmosférica, en un reactor diferencial, a 578 K usando N_2 como gas acarreador a $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e inyectando una solución al 30 % w/w de glicerol/agua con una bomba peristáltica a una velocidad de $2.86 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. Se usó una masa de catalizador de 100 mg que se trató con un flujo de N_2 de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por una hora a 395 K antes de la reacción. Los compuestos pasaron por un condensador y se recolectaron en un matraz a 273 K haciendo muestreos cada media hora. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 550 equipado con una columna capilar Elite-Wax y un detector FID.

Las muestras se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Siemens 500 de polvo usando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$. Los análisis de DSC-TGA se realizaron en un equipo Perkin Elmer Diamond TGA. Los análisis de fisiorción de nitrógeno se obtuvieron en un equipo Micromeritics 2000.

3. Resultados y Discusión

Las propiedades texturales de las muestras obtenidas por fisiorción de nitrógeno mostraron áreas superficiales de: $92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para Fe(DP), de $50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para FeNano-C y de $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para Fe(MI). Se determinó el tamaño de partícula (dp) por el método Debye-Sherrer (DRX) siendo estos valores de 26 nm para Fe(DP) y 32 nm para Fe(MI). Por su parte, el perfil TGA/DTA de la muestra preparada por DP (no mostrado) indica un pico en aproximadamente 373 K asociada con la pérdida de agua fisiorbida junto con un pico exotérmico a temperaturas superiores en ca. 623 K, que sugiere la formación de hematita como se reporta en la literatura [3] y fue corroborado por el DRX.

El difractograma DRX (Figura 1) de las muestras Fe(DP) y Fe(MI) presenta a picos de baja intensidad indicando una baja cristalinidad. Estos picos corresponden a la hematita (33-0664) y a la maghemita (39-1346). En las muestras sintetizadas por MI los picos de hematita están mejor definidos y no se observó la fase maghemita.

En la tabla 1 se muestran los valores de velocidad de reacción específica y de selectividad a 2.5 h para la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas. Bajo nuestras condiciones de reacción los tres productos principales identificados fueron: acroleína (AC), alcohol alílico (AA) e hidroxiacetona (HA) y otros compuestos líquidos y gaseosos no identificados (tabla 1). Se puede observar que todas las muestras resultaron activas siendo la menos activa la Fe(DP). De las dos comerciales, la que mostró mayor actividad fue la Fe-Nano-C. Es importante señalar que las propiedades texturales fueron similares. Entre las muestras sintetizadas, la Fe(MI) fue más activa que la Fe(DP). Además, la actividad de la Fe(MI) es comparable con la FeOOH-C, lo cual hace suponer que en esta muestra hay una proporción de grupos $-\text{OH}$ similar a la muestra comercial, que ayuda en la actividad de estos catalizadores.

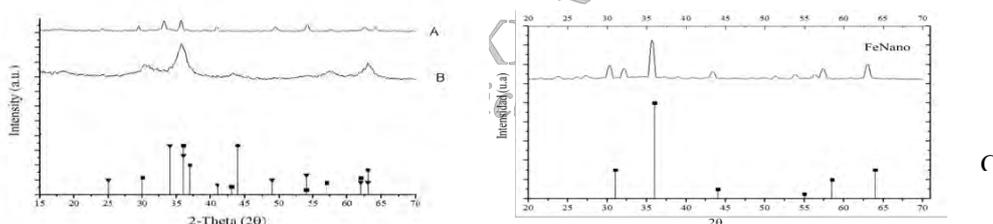


Figura 1. DRX de las muestras: A) Fe(DP); B) Fe(MI); C) Fe-Nano-C. ((▼) Hematita; (◆, ■) Maghemita)). En cuanto a selectividad, en tres de las muestras la selectividad mayor es hacia el acetol, sin embargo, la más selectiva fue la FeOOH-C. En cuanto a la acroleína y el alcohol alílico, hay diferencias en el balance de estos dos productos. En Fe(MI) y en la comercial, Fe-Nano-C, es mayor hacia acroleína, en tanto que en el Fe(DP), y FeOOH-C es mayor hacia el alcohol alílico. Dado que las propiedades texturales de las muestras fueron similares, estas diferencias en las muestras sintetizadas, Fe(DP) y Fe(MI), puede ser atribuida tanto a la estructura, como a la presencia y proporción de la fase hematita, considerada como fase la más activa [5].

Tabla 1. Actividad y selectividad (ACR: acroleína; AA: alcohol alílico; HA: hidroxiacetona) a 2.5 h, 350 °C.

Muestra	molGlic.mol ⁻¹ .s ⁻¹	% S*			Fases*
	v×10 ⁴	%ACR	%AA	% HA	
Fe-Nano-C	7.5	30.1	26.6	43.3	maghemita
FeOOH-C	3.4	16.0	32.3	51.7	nd
Fe (MI)	4.7	59.2	29.1	11.7	hematita
Fe (DP)	0.3	12.6	34.1	53.4	mezcla

*En DRX

4. Conclusiones

El catalizador Fe(MI) mostró mayor actividad y mayor selectividad hacia la acroleína, en tanto que el Fe(DP) resultó ser menos activo y con mayor selectividad hacia acetol, asemejándose al FeOOH-C. Esto es, que la estructura del catalizador modifica el mecanismo de reacción del glicerol. Una caracterización más profunda de las muestras es necesaria para establecer una relación estructura-actividad más clara.

5. Bibliografía.

[1] Vedrine J.C. (2017). *Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides*. Catalysts, 7, 341; [2] Aparecida C. E. (2015). *Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles. A short review*. J. Aerosp. Techn. Manag., 7 (3), 713-715. [3] Martin N. y col. (2016). *Catalizadores de óxidos básicos para la transformación de glicerol*. Actas XXV CICAT, P443, Montevideo; [4] T. Jiang y col. (2015). *Synthesis of mesoporous iron oxides by an inverse micelle method and their application in the degradation of orange III under visible light at neutral pH*. J.Phys.Chem. C, 119, 10454-468; [5] Delgado-Garcia F.J. y col., (2014). *Óxidos de hierro, básicos y soportados, como catalizadores para la transformación de alcoholes*. Actas XXIV CICAT, P337, Medellín.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio de catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado para promover la reacción Fenton heterogéneo como estrategia para degradación de sulfametoxazol presente en el agua

A. Itzel Zárate Guzmán^{1*}, Linda V. González Gutierrez¹, Alejandro Reyes Medel¹, Raúl Ocampo-Perez², L. Alberto Romero Cano³.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

² Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78290, México.

³ TecNM-Instituto Tecnológico de Cancún. Cancún, Quintana Roo, México.

*azarate@cideteq.mx

Resumen

Se prepararon catalizadores de hierro soportado sobre carbón activado granular empleando distintas sales precursoras: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$ y FeSO_4 para evaluar su uso en el proceso Fenton en fase heterogénea. La caracterización de las muestras confirmó la presencia del metal en la estructura un contenido de un 9% de hierro en peso, el cual se encuentra en los estados de oxidación II y III. Con la finalidad de estudiar la actividad catalítica de las muestras preparadas, se realizó la detección y cuantificación de radicales $\bullet\text{OH}$, obteniéndose concentraciones en el orden de 12 a 27 μM dependiendo de la muestra. Finalmente, estos catalizadores se emplearon en la degradación de Sulfametoxazol (SMX) como molécula modelo obteniéndose una eficiencia del 93 al 100 %.

Introducción

Hoy en día, el desarrollo de tecnologías sostenibles, eficientes y económicas para el tratamiento de aguas residuales se ha convertido en una de las principales prioridades. En este sentido, los procesos avanzados de oxidación en fase heterogénea han sido propuestos como una alternativa limpia y eficiente en el tratamiento de aguas residuales ya que estos procesos no generan subproductos y permiten la posibilidad de reutilizar el catalizador en varios ciclos. Dentro de estos procesos catalíticos, se encuentra la reacción Fenton en fase heterogénea, en la cual se emplean catalizadores metálicos soportados sobre una matriz sólida. Estos catalizadores promueven la descomposición del H_2O_2 a radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales son una especie altamente oxidante y no selectiva y son ampliamente utilizados en la degradación de contaminantes recalcitrantes. Por lo tanto, con el objetivo de desarrollar una tecnología que cumpla con estos criterios, se diseñaron y evaluaron catalizadores de hierro soportado sobre carbón activado granular comercial empleando distintas sales precursoras; estas muestras fueron empleadas para promover la reacción Fenton en fase heterogénea. Para comprender el proceso, las muestras se caracterizaron empleando técnicas espectroscópicas convencionales y la actividad catalítica de las muestras se evaluó mediante la detección y cuantificación de los radicales $\bullet\text{OH}$. Finalmente, con el objetivo de evaluar el uso de estos materiales en la solución de una problemática ambiental, se estudió la degradación Sulfametoxazol como contaminante modelo.

Materiales y métodos

La preparación del catalizador C-Fe se llevó a cabo usando un carbón comercial (Clarimex PR 200) como soporte, el cual, fue previamente tratado con HNO_3 para oxidar la superficie y favorecer la formación de grupos funcionales oxigenados que sirvan con sitios de anclaje para el hierro. Se utilizaron $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$ y FeSO_4 como sales precursoras en las cantidades necesarias para obtener muestras con 9% en peso de hierro. La síntesis se realizó por el método de la impregnación húmeda incipiente según la

metodología reportada por Duarte et al.¹, estas muestras se denominaron *C-AFe*, *C-NFe* y *C-SFe* respectivamente. Para estudiar la morfología, así como la química superficial de las muestras, estas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDX), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). A su vez, se determinó el hierro en solución debido a su posible lixiviación durante el proceso, para ello se empleó un método colorimétrico (método de la orto-fenantrolina). La actividad catalítica de las muestras se evaluó mediante la identificación y cuantificación de radicales $\bullet\text{OH}$, empleando espectroscopía de fluorescencia ² para ello, se usaron 0.04 L de Cumarina 0.1 mM como molécula sonda y 0.1 g de los catalizadores preparados. Finalmente, los materiales fueron probados en la degradación de Sulfametoxazol (SMX) como molécula de prueba. Como primer paso, *C-AFe*, *C-NFe* y *C-SFe* fueron saturados con SMX para eliminar el efecto de la adsorción. Posteriormente, se realizaron experimentos de degradación de SMX mediante el proceso Fenton heterogéneo empleando un reactor de mezcla completa (vol, RPM, T) con una concentración inicial de 20 mg L⁻¹ de SMX a una concentración de 2.5 mM de H₂O₂. Y una dosificación de catalizador de 0.5g. La cinética de degradación fue monitoreada empleando cromatografía HPLC, de acuerdo al método establecido por Y.Song y col., 2017³.

Discusión de resultados.

El análisis por EDX de las muestras *C-AFe*, *C-NFe* y *C-SFe* confirmaron la presencia de hierro, el cual se encuentra en un 9% en peso. Para determinar la cantidad de hierro superficial, así como el estado de oxidación en el cual se encuentra el metal soportado se realizó un análisis por XPS. La Figura 1 muestra los espectros XP para la región Fe_{2p} correspondientes a cada una de las muestras. En la descomposición de todos los espectros se aprecia el doblete característico del hierro, mostrando dos picos predominantes centrados a 712 y 725 eV, correspondientes a los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente. La posición y separación de energía son muy similares a las observadas para estructuras FeO(OH), por lo que es posible concluir que el hierro se incorpora a la matriz carbonosa a través de los grupos oxigenados introducidos durante la funcionalización con HNO₃. A su vez, se encontró que el hierro presente se encuentra en los estados de oxidación Fe⁺² y Fe⁺³, estos resultados fueron corroborados mediante el análisis por DRX FT-IR⁴. La Figura 2a muestra la relación entre la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y el Fe⁺²_{xps} presente en cada una de las muestras, esta información indica que la descomposición catalítica del H₂O₂ está en función de la cantidad de Fe⁺² soportado sobre la superficie del carbón.

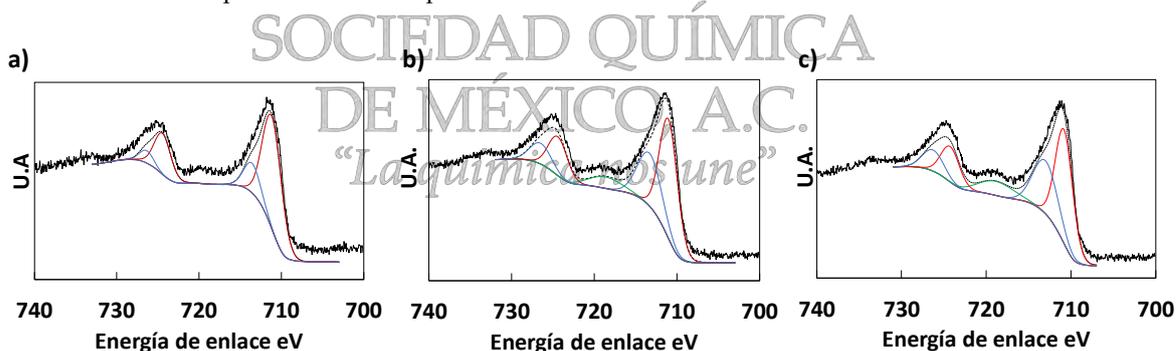


Figura 1.- Espectros XPS en alta resolución para la región Fe_{2p}: a) *C-AFe* b) *C-NFe* y c) *C-SFe*

La cinética de producción de radicales se muestra en la figura 2b, para todas las muestras se observa que la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ comienza a aumentar linealmente con respecto al tiempo durante los primeros 120 min, siguiendo una cinética de orden cero $[\text{C}\bullet\text{OH}] = kt$. A partir de este momento, comienza a observarse un comportamiento asintótico en la curva tendiendo a un valor constante de 12 μM , 25 μM y 27 μM para las muestras *C-AFe*, *C-NFe* y *C-SFe* respectivamente. Una vez confirmada la obtención de radicales $\bullet\text{OH}$, estos se emplearon en degradación de SMX. Las cinéticas de degradación para SMX se muestra en la figura 2c, en la cual, podemos observar que la velocidad de degradación de SMX está en

función de la concentración de radicales $\bullet\text{OH}$ el caso de los experimentos realizados empleando las muestras *C-AFe* y *C-SFe* se logró degradar el SMX al 100% en un tiempo de 100 y 120 min respectivamente. Mientras que para la muestra *C-NFe*, la degradación de SMX fue más lenta y se obtuvo una eficiencia de degradación de la molécula del 96 % en un tiempo de 4h. En este sentido, podemos asociar la eficiencia del catalizador con la cantidad y estado de oxidación de Fe^{+2} . Finalmente, se determinó que la concentración máxima de hierro lixiviado fue de 0.18 mg L^{-1} , 0.22 mg L^{-1} y 0.22 mg L^{-1} para los catalizadores *C-AFe*, *C-NFe* y *C-SFe* respectivamente lo que indica que los materiales preparados son estables. A su vez, estas concentraciones de hierro lixiviado están por debajo de los límites máximos permitidos (2 mg L^{-1}) por algunas legislaciones (Legislación Europea). Estas bajas concentraciones de hierro en solución, implican la ausencia de lodos y por tanto la necesidad de tratarlos, así como, un menor impacto al medio ambiente.

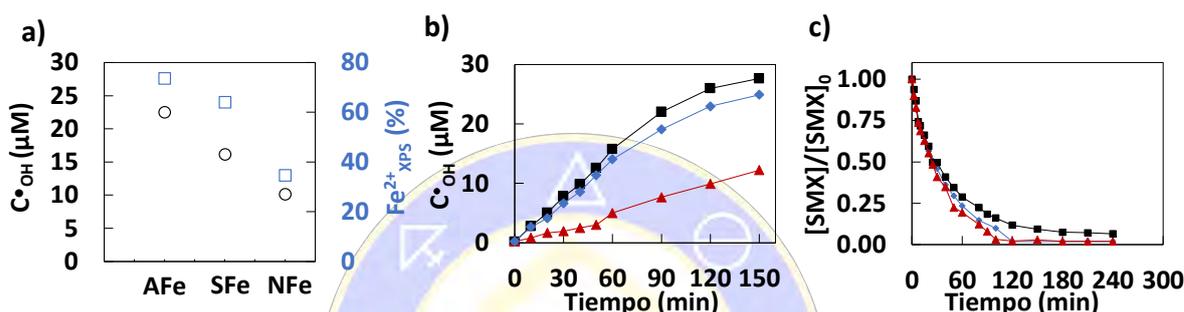


Figura 2.- a) Relación entre la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y el Fe^{+2} presente en *C-AFe*, *C-NFe*, *C-SFe*. b) Cinética de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ para \blacksquare *C-AFe*, \blacklozenge *C-NFe*, \blacktriangle *C-SFe*. c) Cinética de degradación de SMX empleado \blacksquare *C-AFe*, \blacklozenge *C-NFe*, \blacktriangle *C-SFe* como catalizadores en la reacción Fenton Heterogénea.

Conclusiones

La reacción Fenton de tipo heterogéneo, se lleva a cabo en la superficie del carbón impregnado con hierro, donde el Fe^{2+} soportado realiza la descomposición catalítica del H_2O_2 . La eficiencia en la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ está en función directa de la cantidad de Fe^{+2} contenido en el catalizador soportado. Para todos los catalizadores evaluados los estudios de determinación de hierro en solución mostraron concentraciones bajas, haciendo evidente que el metal se encuentra estable en la superficie del carbón. En cuanto a la degradación de la molécula modelo fue posible degradar entre el 93 y el 100% de SMX. En base a lo anterior, podemos decir que el material más prometedor fue *C-AFe* debido a que mostró la mayor capacidad de degradación de SMX y una menor cantidad de hierro lixiviado.

Bibliografía.

- (1) Duarte, F. M.; Maldonado-hódar, F. J.; Madeira, L. M. Applied Catalysis A : General Influence of the Iron Precursor in the Preparation of Heterogeneous Fe / Activated Carbon Fenton-like Catalysts. *Applied Catal. A, Gen.* **2013**, *458*, 39–47.
- (2) Rutely C., B. C.; Jean-M., F.; Walter Z., T.; Xochitl, D.-B.; Mika, S. Towards Reliable Quantification of Hydroxyl Radicals in the Fenton Reaction Using Chemical Probes. *RSC Adv.* **2018**, *8* (10), 5321–5330.
- (3) Song, Y.; Tian, J.; Gao, S.; Shao, P.; Qi, J.; Cui, F. Photodegradation of Sulfonamides by G-C3N4 under Visible Light Irradiation: Effectiveness, Mechanism and Pathways. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 88–96.
- (4) Mesquita, I.; Matos, L. C.; Duarte, F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Mendes, A.; Madeira, L. M. Treatment of Azo Dye-Containing Wastewater by a Fenton-like Process in a Continuous Packed-Bed Reactor Filled with Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *237–238*, 30–37.

Nanopartículas de Rh estabilizadas con piridina en líquido iónico como catalizadores selectivos en la hidrogenación de acetofenona y benzaldehído

J. Alejandro Serrano Maldonado,¹ Itzel Guerrero Ríos¹

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510, CDMX, México. a.serrano@comunidad.unam.mx

Se sintetizaron nanopartículas de Rh (RhNPs) estabilizadas con piridina a partir de la reducción con dihidrógeno del precursor organometálico $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. Se obtuvieron nanopartículas dispersas de diámetro promedio de 2.8 ± 0.4 nm, que fueron caracterizadas por HR-TEM, XPS y TGA. Las RhNPs se emplearon como catalizadores en la hidrogenación de acetofenona, obteniendo selectivamente 1-feniletanol, bajo las condiciones más suaves reportadas en la literatura. Se observó que es necesaria la presencia del anillo aromático en el sustrato, para llevar a cabo la hidrogenación. El sistema de RhNPs con piridina se puede reutilizar hasta 10 veces extrayendo el producto orgánico, sin pérdida de actividad y selectividad. Además, las RhNPs también presentaron alta selectividad en la hidrogenación de benzaldehído.

Introducción

El rodio es un metal que ha sido ampliamente estudiado dentro del área de la catálisis, exhibiendo propiedades únicas en reacciones de hidrogenación, carbonilación, hidroformilación y oxidación. Los catalizadores basados en nanopartículas de rodio (RhNPs), se encuentran donde convergen la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea, por lo que su empleo es una estrategia viable para realizar procesos químicos eficientes con bajo impacto ambiental.^[1] Sin embargo, debido a que la formación del enlace metálico está favorecido, la adición de estabilizantes durante la síntesis de nanopartículas es necesaria con el fin de evitar su aglomeración.^[2] El empleo de un estabilizante adecuado es de vital importancia con el fin de obtener el mejor desempeño catalítico. Entre los estabilizantes más comunes se encuentran tensoactivos, sales, polímeros, dendrímeros y ligantes.^[3] Estos últimos, pueden modificar las propiedades superficiales de las nanopartículas, permitiendo modular la actividad y selectividad de los nanocatalizadores mediante su modificación estructural.^[4] Esto se ha observado con RhNPs estabilizadas con ligantes donadores por P, empleadas como catalizadores en reacciones de hidrogenación, donde se puede modificar la selectividad y actividad en la hidrogenación de arenos sustituidos.^[5] Sin embargo, el empleo de ligantes como estabilizantes puede causar alta solubilidad de las nanopartículas en el medio y, además, favorecer la formación de especies moleculares por el secuestro de átomos en superficie, dificultando los procesos de separación.^[6] Como una estrategia para mejorar la separación de los productos, la dispersión de nanopartículas en líquidos iónicos emerge como una atractiva alternativa. Además de sus propiedades como disolventes verdes, los líquidos iónicos estabilizan a las nanopartículas y permiten la inmovilización del catalizador facilitando la separación de los productos y el reciclaje del sistema.^[7]

Dentro de los estudios de hidrogenación catalizados por nanopartículas de Rh, un sustrato que es de especial interés para evaluar la selectividad de los sistemas es la acetofenona, ya que se pueden obtener hasta cinco productos. Sin embargo, en ninguno de los trabajos reportados con RhNPs, se ha logrado obtener algún producto de manera selectiva.^[8]

En este trabajo, se realizó la síntesis de nanopartículas dispersadas en líquido iónico y estabilizadas con piridina, así como su completa caracterización. Las RhNPs fueron evaluadas en la hidrogenación de acetofenona, con el objetivo de obtener de manera selectiva el 1-feniletanol, sustrato de interés para la síntesis de ácidos arilpropiónicos con propiedades antiinflamatorias.^[9]

Resultados

Se sintetizaron nanopartículas de Rh estabilizadas por piridina (**RhNPs-I**) a partir de la reducción con dihidrógeno del precursor organometálico $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$, empleando como disolvente el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$. El sistema nanoparticulado **RhNPs-I** fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión empleando la técnica HAADF-STEM (figura 1), revelando nanopartículas esféricas con un diámetro promedio de $2.8 \pm 0.4 \text{ nm}$. El análisis de XPS mostró únicamente Rh(0) en la superficie y no se observó la presencia de óxidos. Además, el análisis por TGA evidenció la presencia de piridina coordinada.

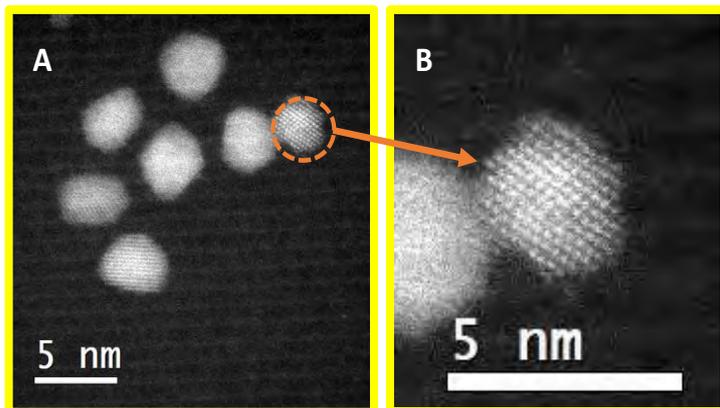


Figura 1. Micrografía HAADF-STEM de **RhNPs-I** (A); magnificación zona marcada (B); micrografía HR HAADF-STEM de una nanopartícula individual con resolución atómica

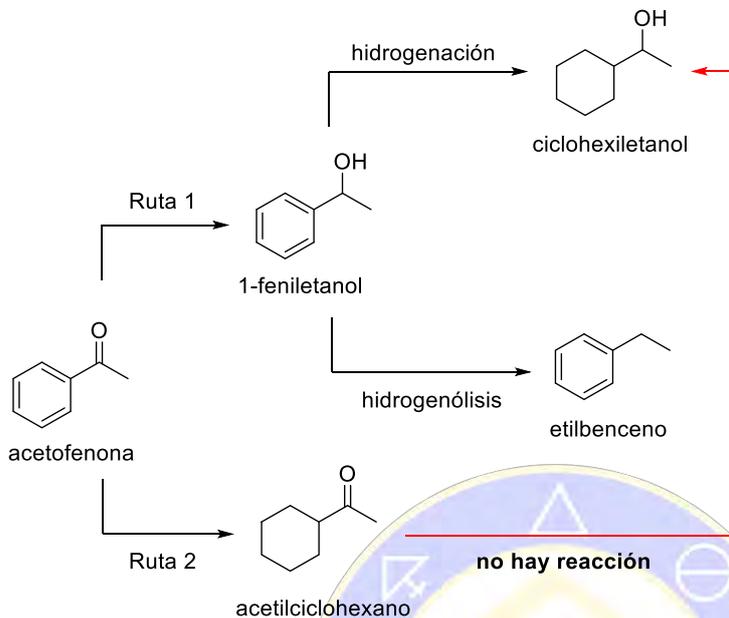
Una vez caracterizado el sistema **RhNPs-I**, se evaluó como catalizador en la reacción de hidrogenación de acetofenona, buscando obtener de manera selectiva el 1-feniletanol y evitar las sucesivas reacciones de hidrogenación. Después de la optimización de presión a 5 bar de H_2 , se ajustó la temperatura a 100°C y el tiempo de reacción a 1 h, logrando obtener bajo estas condiciones una conversión del 87% y selectividad del 89% hacia el 1-feniletanol (tabla 1). En comparación, nanopartículas sintetizadas en líquido iónico, pero en ausencia de piridina (**RhNPs-SL**), presentaron conversiones de 52%, que no cambiaron a pesar de aumentar el tiempo de reacción debido a la formación de aglomerados metálicos (tabla 1).

Tabla 1. Optimización con **RhNPs-I**

Entrada	Sistema catalítico	Tiempo (h)	temperatura ($^\circ\text{C}$)	% Conv.	% Selectividad			
					FE	AC	CE	EB
4	RhNPs-I	1	80	66	97	2	1	<1
5	RhNPs-I	1.5	80	81	90	2	7	1
6	RhNPs-I	1	100	87	89	3	7	1
7*	RhNPs-SL	1	100	52	95	2	2	1
8*	RhNPs-SL	2	100	58	94	3	2	1

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de LI, 1% de [Rh], 5 bar H_2 . *aglomeración de RhNPs

Con el fin de determinar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción de hidrogenación de acetofenona, se estudió la hidrogenación de los productos 1-feniletanol (FE) y acetilciclohexano (AC) para obtener ciclohexiletanol (CE).



Se observó que la hidrogenación de FE se lleva a cabo de manera más lenta, por lo que es necesario trabajar a tiempos de reacción cortos para evitar esta reacción no deseada. Por otro lado, el AC no presentó actividad alguna, lo que demuestra que es necesaria la presencia del anillo aromático en el sustrato para que se pueda coordinar a la superficie de las nanopartículas y se lleve a cabo la hidrogenación (figura 2).

Para observar el límite que tiene el catalizador **RhNPs-I** empleado en concentración de 1%, se duplicó la cantidad de sustrato, obteniendo un 91%

Figura 2. Rutas de hidrogenación de acetofenona

de conversión y selectividad 92% de selectividad hacia el FE (tabla 2). Bajo estas mismas condiciones se logró reciclar el catalizador por diez ciclos, sin pérdidas de actividad o de selectividad. Al incrementar 5 veces la cantidad de sustrato, se obtiene un 89% de conversión y selectividad del 95% hacia el FE (tabla 2), obteniendo de esta manera el catalizador basado en nanopartículas de Rh más activo y selectivo reportado. El límite del sistema se alcanza con 0.1% de Rh, teniendo conversión del 62% al cabo de 2 horas.

Tabla 2. Concentración y carga de catalizador

Entrada	Cantidad de sustrato		Tiempo (h)	Carga de catalizador (mmol)	[Rh] Mol %	% Conv.	% Selectividad			
	AF (mmol)						FE	AC	CE	EB
1	1		1	0.01	1	89	89	3	7	1
2	2		1	0.01	0.5	91	92	2	4	2
3	0.5		1	0.01	2	93	62	7	23	8
4	5		1	0.01	0.2	89	95	2	2	1
5	10		1	0.01	0.1	55	99	<1	<1	<1
6	10		2	0.01	0.1	62	98	<1	1	<1

Condiciones: 1 mL de [BMIM][BF₄], 5 bar H₂, 100°C, 1h.

Además, se estudió la reacción de hidrogenación de benzaldehído empleando **RhNPs-I**, presentando menor actividad que en el caso de acetofenona. Fueron necesarias 6 h de reacción y 30 bar de H₂ para obtener 95% de conversión con selectividad del 97% hacia el alcohol bencílico.

Conclusiones

Se sintetizaron RhNPs en el líquido iónico [BMIM][BF₄] altamente activas y selectivas para la hidrogenación de acetofenona y benzaldehído, modulando la actividad y selectividad con el empleo de piridina como estabilizante, logrando reciclar el sistema hasta por 10 ciclo catalíticos. La presencia de piridina, además de incrementar la selectividad del catalizador, evita la aglomeración de las nanopartículas permitiendo de esta manera tener sistemas con alta actividad. Se demostró que es necesaria la presencia del sustituyente aromático en el sustrato, ya que favorece la coordinación de éste a la superficie de la nanopartícula y permite la hidrogenación del grupo carbonilo

[1] a) Y. Yuan, N. Yan, P. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 1057; b) M. Guerrero, N. Than Chau, S. Noël, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Rocoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.*, **2013**, 17, 364.

[2] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103.

[3] a) P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 28; b) M. Zahmakiran, S. Özkar, *Nanoscale*, **2011**, 3, 3462.

[4] a) F. Viñes, J. Gómez, F. Illas, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4922

[5] a) A. Gual, C. Godard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Rocoux, S. Castellón, C. Claver, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 769; b) J. L. Castelbou, P. Blondeau, C. Claver, C. Godard, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 97036; c) J. L. Castelbou, A. Gual, E. Mercadé, C. Claver, C. Godard, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 2828; d) M. Buil, M. Esteruelas, S. Niembro, M. Olivan, L. Orzechowski, C. Pelayo, A. Vallribera, *Organometallics*, **2010**, 29, 4375; e) Y. Lu, Y. Wang, Z. Jin, *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, 21, 1067.

[6] a) W. Lewandowski, M. Wójcik, E. Górecka, *ChemPhysChem*, **2014**, 15, 1283.

[7] a) J. Luczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 230, 13. b) F. Giacalone, M. Gruttadauria, *ChemCatChem*, **2016**, 8, 664. c) C. Janiak, *Z. Naturforsch.*, **2013**, 68b, 1059.

[8] a) J. L. Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castellón, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3160. b) A. Denicourt-Nowicki, B. Leger, A. Roucoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 13510. c) F. Jutz, J. M. Anderson, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **2009**, 368, 356.

[9] a) V. Elango, M. Murphy, B. Smith, K. Davenport, G. Mott, E. Zey, G. Moss, Hoechst Celanese Corporation, *US Patent* 4981995, **1991**; *Eur. Patent Appl.*, EP 400892, **1990**. b) A. Seayad, S. Jayasree and R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, **172**, 151.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Ruptura de un triéster modelo de Paraoxón, estudio detallado del mecanismo ácido base mediante el efecto de disolvente, la fuerza ácido-base de los catalizadores y efectos cinéticos isotópicos de disolvente.

Cleavage of a phosphotriester model of paraoxon, a detailed study of the acid base mechanism by solvent effect, the catalyst strength and kinetic isotopic effect of solvent

David Octavio Corona-Martínez¹; Jesús Enrique Figueroa-Pérez¹; Jesús Rafael Valenzuela-Fiel¹; Luis Ricardo Guerrero-Lara¹; Sandra Mónica González-Martínez². dvdch@gmail.com. ¹Departamento de Ciencias de la Salud. Universidad de Sonora. Blvd. Bordo nuevo s/n. Cd. Obregón Sonora. ²Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N. Col. Centro, C. P. 83000, Hermosillo, Sonora.

Email: dvdch@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se muestra un estudio detallado de la ruptura ácido-base de un triéster modelo de paraoxón en diferentes mezclas de disolventes, con la evaluación del efecto de la fuerza de los catalizadores, de las mezclas de disolventes, determinación de las estructuras de los productos y efectos cinéticos isotópicos de disolvente. En el estudio se encontró que la mejor mezcla de trabajo fue en 80% de DMSO con agua, ya que además de tener una mejor actividad catalítica se abate la catálisis por iones hidróxido del medio. El efecto isotópico cinético mostró tener un valor inverso de 0.88 que puede involucrar una etapa de equilibrio que podría relacionarse con la desprotonación de una molécula de agua por las bases usadas.

Introducción

Los Triésteres de fosfato han sido empleados como pesticidas agrícolas, insecticidas y armas químicas [1]. Estos compuestos organofosforados actúan sobre el Sistema nervioso inhibiendo la acetilcolinesterasa, por lo que la exposición a estos compuestos puede generar daño cerebral. Esto ha generado un amplio debate sobre su uso como pesticidas [2], incluso en algunos países ha sido prohibido su uso. Debido a la alta estabilidad de estos compuestos en el ambiente y sus daños colaterales, es de gran interés el desarrollo de agentes que puedan llevar a cabo su ruptura para poderlos usar como tecnologías de biorremediación, como tratamiento de intoxicación o para inactivar armas químicas. Es por esto por lo que es fundamental entender los mecanismos de reacción mediante los cuales se puede llevar a cabo la ruptura de este tipo de compuestos para el diseño racional de compuestos que puedan llevar a cabo esta tarea. En el caso de los Triésteres de fosfato, se conoce que el mecanismo general ocurre mediante sustituciones nucleofílicas del átomo de fósforo, de manera que se genera un diéster de fosfato. Una de las aproximaciones que ha sido utilizada por varios grupos de investigación es la utilización de mezclas de disolventes orgánicos con agua en conjunto con las moléculas usadas como catalizadores [3]. En el presente trabajo se evalúa de manera conjunta varios efectos en el estudio del mecanismo de la ruptura de un sustrato modelo del paraoxón, el Difenil *p*-nitrofenil fosfato (DPPNPP), mediante una catálisis ácido-base. En este trabajo se evalúa, el efecto del disolvente, el efecto de la fuerza de la basicidad de varios catalizadores, así como un estudio cinético isotópico para tener mayor evidencia sobre el mecanismo de reacción.

Materiales y Métodos

Para llevar a cabo los experimentos, se sintetizó el sustrato DPPNPP mediante una modificación de la metodología descrita por Bunton, Jones y Gulick & Geske[4]. Los disolventes utilizados en el presente estudio, Dimetilsulfóxido, acetonitrilo y dimetilformamida fueron adquiridos anhidros (pureza $\geq 99.5\%$) y fueron utilizados sin tratamiento previo. Para la ruptura catalítica se generaron los amortiguadores mediante la mezcla de proporciones adecuadas de cloruro de guanidinos (guanidina, aminoguanidina y diaminoguanidina) y amidinios (formamidina, acetamidina y benzamidina) e hidróxido de tetrametil amonio. Los estudios cinéticos de la reacción de ruptura del DPPNPP se realizaron monitoreando la formación del 4-nitrofenolato con un espectrofotómetro HP 8453 de arreglo de diodos con un control de

temperatura en las celdas. Las condiciones de reacción fueron de pseudo primer orden usando concentraciones del DPPNPP del orden de 50 $\mu\text{mol/L}$ a 37°C. Los experimentos consistieron en hacer perfiles de concentración total del amortiguador (en un intervalo de 1 a 20 mmol/L para la guanidina y de 10 a 100 mmol/L para los demás compuestos) en un 50% neutralizado. Lo anterior para determinar si existe una catálisis por el catalizador o por iones hidróxido. Después se realizaron perfiles de neutralización para conocer las especies participantes del amortiguador en la reacción. Este tipo de perfiles se hizo en cada una de las mezclas de disolventes binarios usados, DMSO-H₂O, MeCN-H₂O y DMF-H₂O, de 20 a 80%. Para hacer una correlación de la actividad catalítica con la estructura de los catalizadores, se midieron los valores de pKa de los compuestos usados, en las condiciones del estudio cinético mediante potenciometría. Con los parámetros cinéticos y los valores de pKa se realizó una relación de Brønsted. Finalmente, para los experimentos de efecto cinético isotópico de disolvente se hizo un perfil de concentración total del amortiguador guanidinio (en un intervalo de 2 a 24 mmol/L) neutralizado al 80%, en mezclas DMSO-D₂O y DMSO-H₂O en proporciones 4:1. Lo anterior con el fin de obtener la constante catalítica correspondiente al medio acuoso (k_H) y su homólogo isotópico en agua deuterada (k_D).

Resultados y Discusión

Lo primero en evaluarse en este trabajo fue el efecto del disolvente en donde se probaron 3 tipos de disolventes en la ruptura para encontrar la mejor mezcla en donde ocurre la reacción y además ver si hay algún efecto que pudiera evaluarse para ver si la catálisis era mejor en algún medio en particular. En DMF se encontró que la ruptura con guanidina era muy lenta en cualquier mezcla, al igual que en acetonitrilo. Además, en todas las mezclas binarias anteriores había una alta contribución de la catálisis básica específica por iones hidróxido. En el caso de DMSO con agua las mezclas mostraron tener una mejor actividad catalítica cuando hay un mayor porcentaje de DMSO, en 80% de este se encontró, además que la catálisis por iones hidróxido es casi nula, por lo que la catálisis básica general es fácil de medir. En la figura 1a se muestra el efecto del DMSO en la ruptura del sustrato, y en la 1b se muestra la correlación con el contenido de agua del medio en las mezclas con DMSO. Debido a estos resultados se decidió estudiar los demás catalizadores en la mezcla con DMSO y agua al 80%.

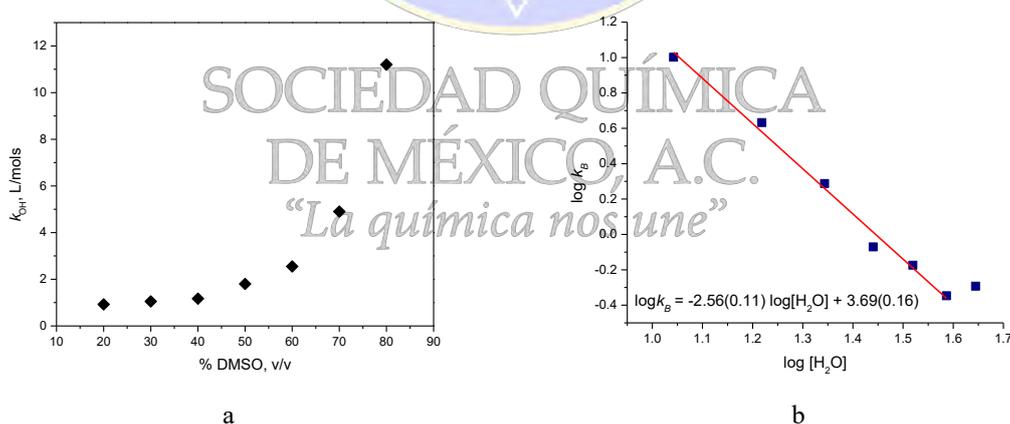


Figura 1. a) Efecto de la proporción de DMSO-agua en la catálisis básica específica de la reacción de ruptura del DPPNPP a 37°C. b) Efecto de la concentración del agua en la ruptura del DPPNPP con guanidina en diferentes mezclas de disolvente.

Además, de estos resultados se encontró que el agua participa en el mecanismo de la reacción, por lo que el siguiente paso fue evaluar la fuerza de los catalizadores ácido-base, para los cuales se utilizaron guanidina, aminoguanidina, diaminoguanidina, benzamidina, acetamidina y formamidina. Además, para poder hacer una correlación se midieron sus valores de pKa en la mezcla de 80% de DMSO. Los valores obtenidos de las constantes de rapidez y de pKa se utilizaron para hacer una correlación de Bronsted como la que se muestra en la figura 2. El valor de la correlación de Bronsted fue de 0.57, lo que nos indica una

dependencia de la rapidez de la ruptura del DPPNPP con la fuerza de las bases. Esto indica que en el mecanismo de la reacción la forma neutra del catalizador juega un papel fundamental en el mecanismo.

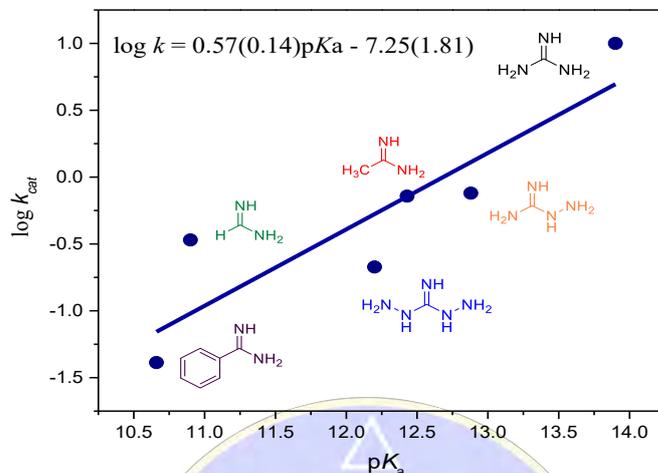


Figura 2. Relación de Brønsted en la catálisis ácido-base de compuestos amidínicos en la ruptura del DPPNPP, modelo de pesticida, en 80% de DMSO.

Con los resultados anteriores se decidió hacer estudios de efecto isotópico cinético de disolvente con guanidina. En este estudio se encontró que, si existe un efecto cuyo valor es k_H/k_D es 0.88, lo que podría atribuirse a un paso determinante de la reacción con un equilibrio. Esto puede atribuirse a que la forma neutra del amidínico desprotona una molécula de agua y el hidróxido, posiblemente formado, ataca al fosfato, con lo que se forma el difenil fosfato y *p*-nitrofenol. El mecanismo propuesto en este estudio se muestra en la figura 3, mientras que los productos de la reacción fueron determinados por RMN de ^{31}P , los cuales se muestran en la figura 4.

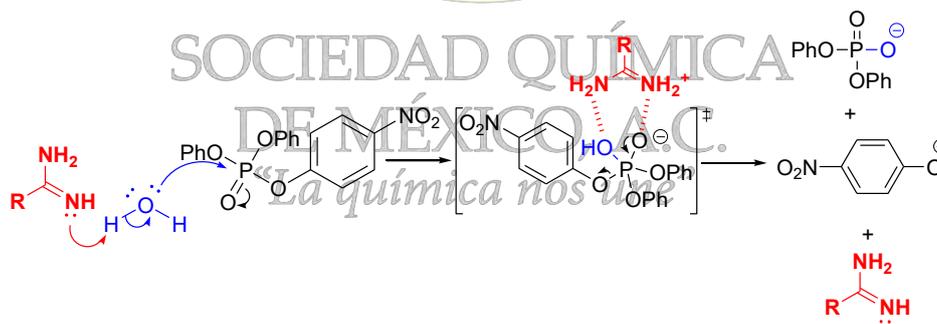


Figura 3. Posible mecanismo de reacción en la ruptura del DPPNPP con amidínicos

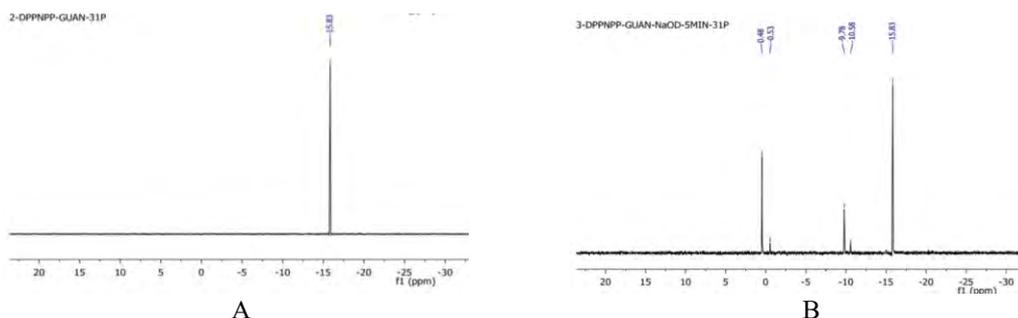


Figura 4. Espectros de RMN de fósforo 31 para: (A) DPPNPP y (B) los productos de la reacción.

Conclusiones

Con los resultados encontrados en este trabajo se puede proponer un mecanismo para la ruptura de triésteres de fosfato. El mecanismo más probable es que las bases tipo amidinio pueden desprotonar una molécula de agua que puede activarse como nucleófilo para romper el fosfato. Las evidencias encontradas ponen de manifiesto la importancia de la presencia de un nucleófilo en la ruptura de Triésteres, por lo que para el diseño de nuevos catalizadores es importante que se tenga un nucleófilo y condiciones básicas para romperlos con mayor facilidad.

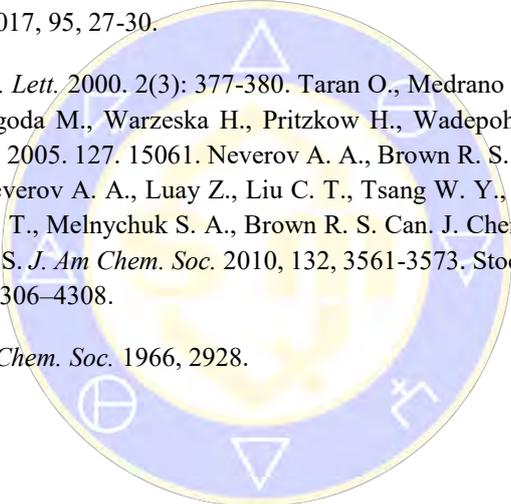
Bibliografía

[1] (1) Sogorb, M. A.; Vilanova, E. *Toxicol. Lett.* 2002, 128, 215-228. Raushel, F. M. *Curr. Opin. Microbiol.* 2002, 5, 288-295. Ely, F.; Foo, J. - L.; Jackson, C. J.; Gahan, L. R.; Ollis, D. L.; Schenk, G. *Curr. Top. Biochem. Res.* 2007, 9, 63-78. Kirby, A. J.; Nome, F. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 1806-1814.

[2] Erickson, B. E. *C&EN* 2017, 95, 27-30.

[3] Suh J., Seok Hong I. *Org. Lett.* 2000, 2(3): 377-380. Taran O., Medrano F., Yatsimirsky A. K. *Dalton Trans.* 2008, 6609-6618; Jagoda M., Warzeska H., Pritzkow H., Wadepohl H., Imhof P., Smith J. C., Kramer R. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15061. Neverov A. A., Brown R. S. *Org. Biomol. Chem.* 2004, 2, 2245-2248; Brown R. S., Neverov A. A., Luay Z., Liu C. T., Tsang W. Y., Edwards D. R. *J. Phys. Org. Chem.* 2010, 23 1-15; Liu C. T., Melnychuk S. A., Brown R. S. *Can. J. Chem.* 2009, 87, 640-649. Liu C. T., Neverov A. A., Brown R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3561-3573. Stockbridge R. B., Wolfenden R. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4306-4308.

[4] Gulick Jr. W. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 2928.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Degradación fotocatalítica de 2,4-d mediante vanadato de bismuto irradiado con luz visible

Orlando Andrés Sánchez^{1*}, Julia Liliana Rodríguez²; Miguel Ángel Valenzuela¹

¹ Lab. Catálisis y Materiales. ESQIE–Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738 México, D.F. México 1*
e-mail: osasanchezh@unal.edu.co

² Lab. Ing. Química Ambiental. ESQIE–Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, 07738 México, D.F. México

Resumen

En los últimos años la utilización de vanadato de bismuto (BiVO_4) en fotocatalisis ha llamado bastante la atención, ello es debido a su band gap y posicionamiento de bandas que le permiten la oxidación de compuestos orgánicos aún bajo luz visible. En el presente trabajo se estudia la degradación oxidativa de ácido 2,4-diclofenoxiacético (2,4-D), una sustancia ampliamente utilizada en la formulación de más de 1500 herbicidas alrededor del mundo, comparando los porcentajes de degradación obtenidos empleando BiVO_4 sintetizado por dos diferentes rutas.

Introducción

La eliminación del 2,4-D de aguas para el consumo humano es de suma importancia, de hecho, en 1982 la organización mundial de la salud lo catalogó como moderadamente tóxico (clase II) recomendando concentraciones menores a 100 ppb en aguas de consumo humano (1), es por ello que se han planteado diversos métodos para la efectiva remoción o degradación del mismo, planteándose alternativas que van desde tratamientos biológicos, hasta procesos oxidativos utilizando catalizadores o en procesos electroquímicos, siendo la primera alternativa poco atractiva dada la dificultad para la biodegradación del 2,4-D (1).

La foto-catálisis aprovechando luz visible surge como una alternativa eficiente y amigable ambientalmente, dado que se utiliza luz natural para el desarrollo de procesos, en este caso oxidativos. Tradicionalmente la degradación oxidativa de compuestos por foto-catálisis se realiza utilizando TiO_2 no obstante la baja actividad del mismo en el rango visible del espectro electromagnético ha hecho que se centre la atención en compuestos más activos cuando son irradiados con luz visible, tal es el caso del vanadato de bismuto, cuyo band gap y posicionamiento de bandas permiten la oxidación de sustancias orgánicas bajo radiación visible.

Xi et al. (2) reportan el proceso de síntesis de nanoplatos de BiVO_4 monoclinico, mediante la vía hidrotérmica sin la utilización de ningún surfactante o “template”, estudiando el efecto del pH en la síntesis del catalizador, pH neutros favorecen el crecimiento adecuado de los cristales, mientras que a condiciones ácidas se tienen crecimientos irregulares. El catalizador sintetizado se utilizó para la oxidación fotocatalítica de rodamina-B bajo irradiación con luz visible, se llegó a una degradación casi total del compuesto utilizando los nanoplatos sintetizados a pH 6.15 al cabo de 30 minutos de irradiación con luz visible, así mismo, tal catalizador fue el que presentó mayor generación de oxígeno.

En el presente trabajo se estudia la degradación de 2,4-D empleando catalizadores de vanadato de bismuto sintetizado por dos diferentes rutas, coprecipitación y ruta hidrotérmica.

Desarrollo experimental

1.1. Síntesis de BiVO_4 por coprecipitación:

Se disuelven 4 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en 47 mL de una solución de ácido acético (80 g/L) y paralelamente se disuelven también 4 mmol de metavanadato de amonio NH_4VO_3 en 47 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1M, se mezclan ambas soluciones juntas y se obtiene un pH neutro, se sónica la mezcla durante 1 h y se centrifuga el precipitado, el cual es calcinado a 400°C por 2.5 h.

1.2. Síntesis de BiVO_4 por método hidrotérmico

Para la síntesis se disuelven 5 mmol de NH_4VO_3 en 10 mL de una solución de NaOH 6M, paralelamente se disuelven 5 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de una solución de ácido nítrico al 35% w/w, cuando ambas soluciones son homogéneas se mezclan juntas, el pH alcanzado es 2; se agita durante 1h hasta alcanzar suspensión homogénea, y se lleva a una autoclave para someterse a tratamiento térmico durante 6h a 180 °C, posteriormente se filtra y se lava el precipitado, para finalmente secarse a 80 °C durante 12 h.

1.3. Caracterización

Se caracterizaron las muestras por espectroscopía infrarroja (FTIR) utilizando un espectrómetro Nexus 470 FTIR y difracción de rayos X.

1.4. Evaluación foto-catalítica

Se evaluaron los catalizadores en una solución de 2,4-D de 20 ppm, en un reactor de vidrio iluminado con luz visible empleando leds azules con una potencia de 70 mW/cm² sin filtro; se burbujaba aire atmosférico constantemente. En todos los casos se carga 1 g de catalizador por cada litro de solución.

Se toman muestras periódicamente para su análisis por HPLC.

Resultados

1.5. Caracterización

La Fig. 1 muestra los espectros de FTIR de los catalizadores obtenidos, en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹. En todos los casos se observa una banda de absorción sobre 751 cm⁻¹, atribuida al vanadio en enlace con el oxígeno. La fig 2 muestra los patrones de difracción para los catalizadores sintetizados. Se puede apreciar que para el catalizador sintetizado por coprecipitación y calcinación se halla una mezcla de fases monoclinica y tetragonal, que están en concordancia con las tarjetas cristalográficas JCPDS No. 01-075-1866, y JCPDS No. 00-014-0133 respectivamente. Para el caso de los catalizadores sintetizados por el método hidrotérmico se encuentra la fase monoclinica en cada caso, en concordancia con la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 01- 075-1866.

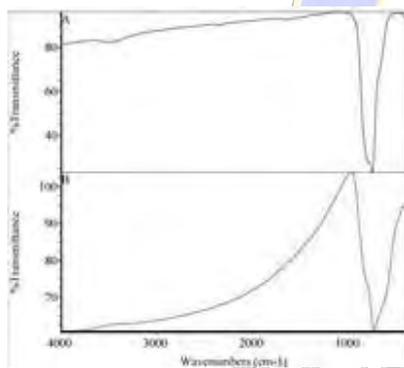


Fig. 1 Espectros FTIR de BiVO₄ A) calcinado, B) Sintetizado por método hidrotérmico

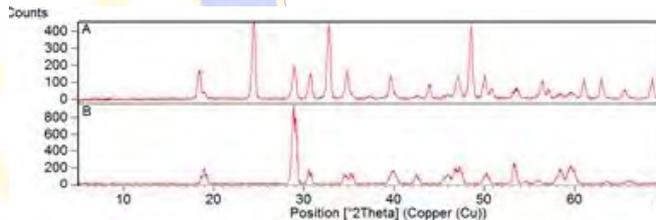


Fig. 2 Patrones de difracción de rayos X de BiVO₄ A) calcinado, B) Sintetizado por método hidrotérmico

1.6. Evaluación foto-catalítica

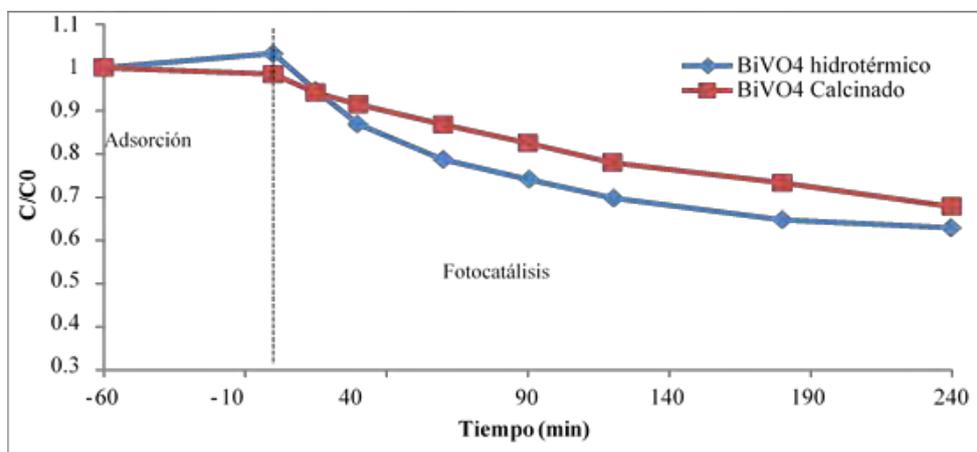


Fig. 3 Degradación de 2,4-D para los diferentes catalizadores.

En la fig 3. Se evidencia que empleando el proceso hidrotérmico se logra un mayor porcentaje de degradación, mientras que cuando se utiliza un proceso de calcinación, a pesar de haber una mayor adsorción del contaminante, la degradación es menor, ello se atribuye al hecho de que no se tiene una estructura monoclinica pura.

2. Conclusiones

Mediante el proceso hidrotérmico se logra obtener una estructura monoclinica pura para el BiVO_4 que genera mejores resultados en cuanto a degradación fotocatalítica,

La recombinación de cargas es un factor importante, dado que no se logran porcentajes de degradación mayores al 38% al cabo de 4 h de radiación, a pesar de que el semiconductor es activo en el rango de luz visible

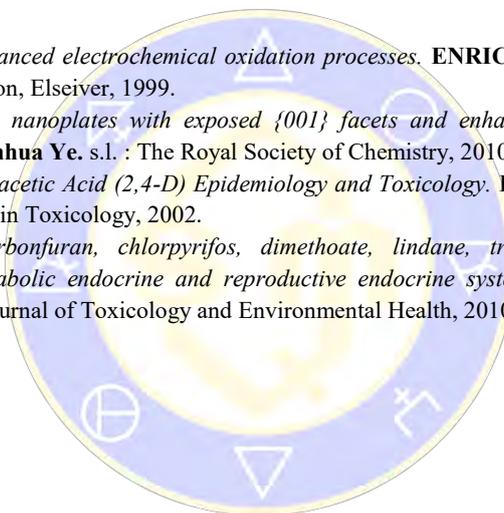
3. Bibliografía

Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. ENRIC BRILLAS, JUAN C. CALPE, JUAN CASADO. s.l. : Pergamon, Elsevier, 1999.

Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties. Guangcheng Xi, Jinhua Ye. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2010.

Review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Epidemiology and Toxicology. David H. Garabrant, Martin A. Philbert. s.l. : Critical Reviews in Toxicology, 2002.

Effects of the pesticides carbonfuran, chlorpyrifos, dimethoate, lindane, triallate, trlfuralin, 2,4-D, and pentachlorophenol on the metabolic endocrine and reproductive endocrine system un ewes. Waldbillig, N. C. Rawlings S. J. Cook D. s.l. : Journal of Toxicology and Environmental Health, 2010



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

CONTENIDO

Video-tutoriales como herramienta didáctica para la enseñanza de la Química Forense Experimental en la Facultad de Química de la UNAM.....	145
Propuesta de manual de protocolos de Química Forense para enseñanza en Química.....	149
Obtención de benzamidas de diferentes aminoácidos y utilizando catálisis básicas, efecto del sustituyente α	153
Implementación de recursos educativos en modalidad digital como apoyo para estudiantes de Licenciaturas del área Química, en el tema de cálculos químicos para la preparación de disoluciones.....	157
Infografías, en formato digital, como material didáctico de apoyo para la enseñanza y el aprendizaje de manejo de material y equipo básico de laboratorio y Buenas Prácticas de Laboratorio.....	161
Material didáctico digital de apoyo para la comprensión de los cálculos químicos y la estequiometría. Una propuesta.....	165
Recurso educativo en formato digital para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico ácido-base en estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área Química.....	169
Estrategia de aprendizaje lúdica y eficaz: el crucigrama.....	172
Reflexiones sobre el aprendizaje en Internet.....	175
Elaboración de material didáctico en formato digital interactivo, Técnicas físicas y químicas para la identificación de compuestos orgánicos.....	179
Efectividad de la química experimental sustentable en el aprovechamiento escolar.....	183
Enseñanza de Ciencias Experimentales para Estudiantes con Discapacidad Visual.....	187
Formación de compuestos oxidantes por simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte.....	190
Ensayos en la implementación de metodología verde en el proceso de oxidación del benzaldehído.....	195
Preparación de una atmósfera simulada del Marte Actual.....	199
Artículos científicos como instrumentos de evaluación.....	204
Una propuesta de enseñanza para el tema de titulación en el Laboratorio de Química General II.....	208
Familiarización de la infraestructura del laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios y descripción de la dinámica de trabajo.....	211
Detección de carbonatos en estromatolito del lago de Alchichica y su comparación con carbonatos sintetizados en el laboratorio por análisis TGA-DSC-MS.....	215
Incorporación y análisis crítico de textos divulgativos como una aproximación en la enseñanza de la nanotecnología en las clases de química del bachillerato.....	219
Código de honor como estrategia de intervención para disminuir los actos de deshonestidad académica.....	224
Proceso De Enseñanza Aprendizaje mediante la Incorporación De Las Tic, Tac Tep.....	228
Decálogo ético para la práctica científica: una propuesta estudiantil.....	233
Conocimiento Y Carencia En Tecnología E Informática De Los Docentes En El Uso De Tic's Formativas Curriculares Y Su Aplicación En El Dominio De Su Área Temática.....	237
Desarrollo de Páginas Web Interactivas Como Herramienta Didáctica Para La Enseñanza De La Química Inorgánica.....	243

Trabajos experimentales estudiantiles bajo el sistema ABP en el curso de laboratorio de fisicoquímica farmacéutica, F.Q.-UNAM.....	247
Recursos digitales y su uso en la enseñanza para una formación integral de los estudiantes	253
Tema posible de secuencias didácticas: Reacciones de óxido-reducción de plata como introducción a modelos redox	260
Síntesis del 2,4,5-trifenilimidazol empleando técnicas de la química verde	262
México: XXVII Olimpiada Nacional de Química, 2018 Reacción de Sustitución Electrofílica Aromática. Nitración del Benzoato de Metilo.....	266
Uso de la estructura de explicación para el desarrollo del pensamiento crítico en el Laboratorio de Bromatología de la FES-Cuautitlán, UNAM.....	271
Teoría y Práctica en Orientación Alimentaria. Cuaderno de trabajo. Proyecto PAPIME PE203215	276
Jugando con la química	281
Diseño de actividades colaborativas para el laboratorio de química	286
Opinión de los alumnos de quinto y sexto año de las actividades lúdicas en JClick	291
Recurso educativo en formato digital para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico ácido-base en estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área Química.....	297
Estudio de los estilos de aprendizaje en estudiantes universitarios de acuerdo al modo de procesar la información: Caso estudiantes de Química	300
Una propuesta didáctica para un curso de química en educación superior.....	305
Secuencia didáctica apoyada con TIC para la enseñanza de procesos de obtención de metales a partir de minerales	311
Utilización de la TI N-Spire CX CAS en la optimización y resolución de problemas en Ingeniería Química.	317
Almacenamiento de sustancias químicas, con información de las Normas Oficiales Mexicanas y del Sistema Global Armonizado.....	321

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Video-tutoriales como herramienta didáctica para la enseñanza de la Química Forense Experimental en la Facultad de Química de la UNAM.

Irma Cruz Gavilán García¹, **Julieta Salcedo Velasco**¹, Norma Ruth López Santiago¹.

¹Unidad de Gestión Ambiental. Laboratorio 2D, Edificio A, 2do. Piso, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad, No. 3000, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.

Correos electrónicos: irmac@unam.mx , gyslovbuks8@gmail.com , nruthl@yahoo.com .

Resumen

En la Química Forense el avance de la tecnología ha permitido vislumbrar el valor educativo de las herramientas electrónicas para fortalecer el proceso de enseñanza-aprendizaje. Los programas de enseñanza que emplean estas herramientas buscan divulgar la educación y proveer acceso al aprendizaje permanente de manera audio-visual y totalmente accesible. Al implementar nuevas tecnologías de información y comunicación mediante material multimedia responderá de forma flexible las demandas en materia de educación. El objetivo de este trabajo es proponer video-tutoriales como herramienta didáctica para la enseñanza de la Química Forense Experimental en la Facultad de Química de la UNAM, que induzca la aplicación del método científico mediante la observación, recopilación y clasificación de datos proporcionada por la evidencia de una escena del crimen.

Introducción

La Ciencia Forense tiene una gran potencial en cuanto a su enseñanza en universidades ya que estas aportan profesionales capaces de analizar evidencias encontradas en la escena de un acto delictuoso, tomando como base el método científico para contribuir en la procuración y administración de la justicia.

La Facultad de Química, en colaboración con la Facultad de Medicina, forma estudiantes como profesionales capaces de identificar, caracterizar y analizar evidencias por medio de un proceso científico aplicando los conocimientos de química.

El gran avance de la tecnología en los últimos años, han permitido vislumbrar el potencial valor educativo de las comunicaciones electrónicas y su contribución a la distribución del conocimiento. Hoy en día es casi imposible no usar alguna herramienta electrónica para fortalecer el proceso de enseñanza-aprendizaje. El objetivo de los programas de enseñanza que emplean estas herramientas, buscan divulgar la educación y proveer acceso al aprendizaje permanente de manera audio-visual y totalmente accesible. Al implementar nuevas tecnologías de información y comunicación mediante material multimedia responderá de forma flexible las más variadas demandas en materia de educación.

Actualmente los video-tutoriales ganan terreno debido a la facilidad con que estos permiten el aprendizaje y centran su atención en la realización de sólo una tarea a la vez, que además permiten su consulta en cualquier dispositivo electrónico para complementar los conocimientos y habilidades sobre situaciones reales concentrando toda la atención e interés del alumno, favoreciendo una retroalimentación inmediata.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es proponer video-tutoriales como herramienta didáctica para la enseñanza de la Química Forense Experimental que induzca la aplicación del método científico mediante la observación, cuestionamiento, recopilación y clasificación de datos proporcionada por la evidencia de una escena del crimen.

Metodología

El método empleado se basa en el uso de tutoriales como apoyo a la propuesta de un curso de Química Forense Experimental en el semestre 2019-1 en la Facultad de Química de la UNAM.

Para efectos de este trabajo el tutorial lo consideramos como una guía paso a paso para realizar específicamente una tarea y sólo esa tarea, y a diferencia de un manual que pretende mostrar un programa completo, el tutorial se centra en la aplicación de algún tema en específico donde se involucra el ejecutor y el medio de aplicación con pasos y detalles del procedimiento con audio, fotos o video.

Los video-tutoriales como estrategia de enseñanza más que de aprendizaje son muy bien vistos ya que permiten repasar el contenido las veces que sea necesario hasta que el alumno logre los conocimientos deseados o el desarrollo de alguna habilidad planteada.

Los pasos desarrollados en nuestra metodología para la creación de los materiales e-learning abarcan los siguientes aspectos:

- Organización de los contenidos que servirán como material de consulta.
- Análisis de las formas de presentar la información.
- Diseño de gráficos para presentar fundamentos químicos.

La metodología seguida consta de cuatro etapas, las cuales se enlistan a continuación:

- 1) Seleccionar los protocolos experimentales de Química Forense Experimental más ilustrativos para la identificación de evidencias físicas y químicas.
- 2) Desarrollar los contenidos de los guiones de cada video, siguiendo una secuencia lógica para que los alumnos comprendan de forma visual y clara el objetivo del recurso e-learning.
- 3) Elaborar los tutoriales en formato video utilizando Adobe Illustrator CC 2018 para el diseño de la escena, personajes, viñetas, cuadros de texto y elementos representativos y Adobe After Effects CC 2017 para elaborar los videos.
- 4) Difundir la herramienta didáctica diseñada con estudiantes de la licenciatura en Ciencias Forenses.

Resultados

1. Se seleccionaron los protocolos con más potencial a desarrollar un tutorial presentados en la siguiente tabla:

No.	NOMBRE DEL PROTOCOLO	OBJETIVO DEL VIDEO-TUTORIAL
1	Cadena de Custodia	Establecer los lineamientos básicos para garantizar la preservación y el procesamiento de las evidencias relacionadas con un presunto hecho delictivo en una escena del crimen.
2	Identificación de Muestras de Polímeros	Presentar las pruebas fisicoquímicas que identifiquen los diferentes tipos de polímeros encontrados en una escena del crimen.
3	Identificación de Sustancias Controladas	Aplicar las bases de la Química Orgánica para identificar grupos funcionales fenólicos presentes en sustancias con estructuras similares a la morfina.

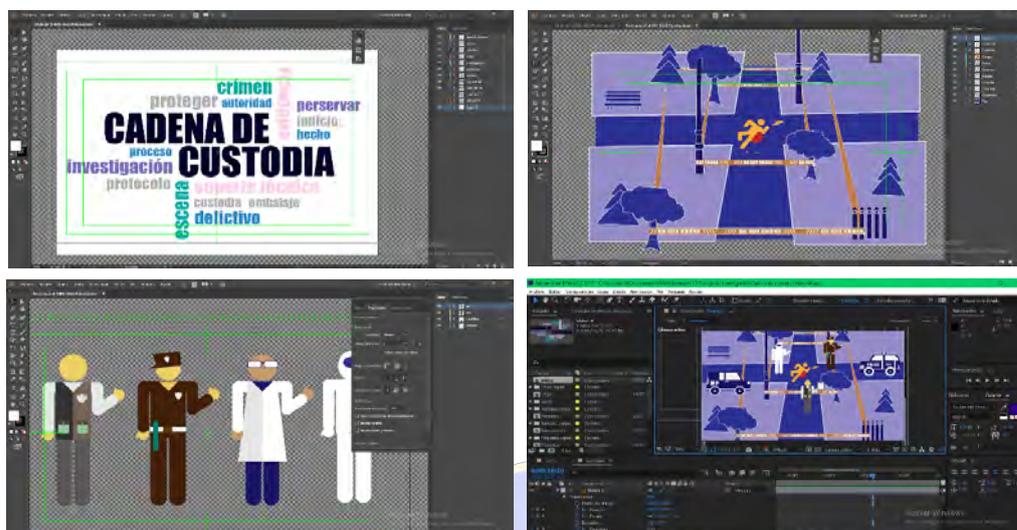
2. Para efectos del diseño de los guiones del recurso e-learning, se estableció el siguiente formato, tomando como ejemplo para este resumen se presenta el guion del protocolo de Cadena de Custodia:

CONTENIDO	IMAGEN	ACCIÓN	NARRACIÓN
1. Introducción	Palabras entrelazadas: custodia, evidencia, embalaje, autoridad, etc.	Unir las palabras mediante una cadena	Voz explicativa: <i>“Una Cadena de Custodia es un registro fiel del curso seguido por la evidencia desde su descubrimiento por parte de una autoridad hasta que esa autoridad ordene su conclusión”</i>
2. Escena del crimen	Presentación de una escena del crimen	Persona tendida sobre la vialidad con una mancha de sangre	Voz explicativa: <i>“Tenemos un parque donde un civil alertó que había una persona sobre la vialidad presuntamente sin vida”</i>

CONTENIDO	IMAGEN	ACCIÓN	NARRACIÓN
3. Protección del lugar de los hechos	Arribo de autoridades personal especializado	Entrada de Policías, Ministerio Público y Químicos Forenses	Voz explicativa: <i>“El personal de seguridad acordona la zona y da paso a la entrada del Ministerio Público y Químicos Forenses para el procesamiento de evidencias”</i>
4. Procesamiento de evidencias	Químicos Forenses y evidencias	Químicos Forenses etiquetan y recolectan cada evidencia	Voz explicativa: <i>“El procesamiento de evidencias incluye seccionar, fotografiar y embalar los indicios, registrando todo en una bitácora que forma parte de la Carpeta de Investigación”.</i> <i>“Las evidencias se envían al laboratorio para su procesamiento continuando con la Cadena de Custodia”</i>

Se han elaborado adicionales los video-tutoriales para los protocolos de Identificación de Muestras de Polímeros e Identificación de Sustancias Controladas los cuales por efectos de espacio no pueden describirse.

3. Los programas utilizados para diseñar los tutoriales en formato video fueron Adobe Illustrator CC 2018 y Adobe After Effects CC 2017 en sus versiones de prueba. En la siguiente imagen se presentan de forma gráfica algunas pantallas.



La elaboración de los video-tutoriales es una manera exitosa de desarrollar habilidades nuevas en los alumnos, así como una herramienta e-learning para la enseñanza de la Química Forense Experimental.

Los medios digitales son una forma de atender las distintas necesidades en maneras innovadoras de aprendizaje, un ejemplo es la Química Forense Experimental, ya que hay sinergia entre el carácter visual y auditivo, así como también una estrecha interacción entre los dispositivos móviles o electrónicos y el aprendizaje por parte de los alumnos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al proyecto PAPIME PE204718 de la DGPA de la UNAM.

Bibliografía

Khan, J. I., Kennedy, T. J., & Christian Jr, D. R. (2011). Basic principles of forensic chemistry. Springer Science & Business Media.

Bell, S., & Bell, S. (2006). Forensic chemistry (pp. 469-470). New Jersey: Pearson Prentice Hall.

Anadón, M., & Robledo, M. (2010). Manual de Criminalística y ciencias forenses. Madrid: E. Tébar.

Propuesta de manual de protocolos de Química Forense para enseñanza en Química

Janette Araceli Fragoso Lugo¹, Irma Cruz Gavilán García¹, Norma Ruth López Santiago² y Juan Antonio Reyna¹.

¹Laboratorio Anexo 2D, Edificio A. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX. irmac@unam.mx. ²Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental, Facultad de Química, UNAM. irmac@unam.mx.

Buscando acercar a los estudiantes de Ciencias Químicas a la Química Forense mediante conceptos básicos de química y experimentos validados, se elaboró una propuesta de un *Manual de protocolos de Química Forense*, aplicable en cursos experimentales de Química y cualquier otra carrera relacionada. Los protocolos apoyan a los estudiantes en la adquisición del conocimiento y en el uso de los principios básicos de química enfocándolos en la resolución de un problema como lo es el análisis de evidencias de distinta naturaleza. La propuesta del manual está conformada por seis protocolos, los temas que engloban el contenido de dichos protocolos son: Cadena de custodia, identificación y caracterización de indicios biológicos, caracterización e identificación de indicios físicos e identificación de sustancias controladas por pruebas a la gota.

Introducción

Buscando acercar a los estudiantes de Ciencias Químicas a la Química Forense mediante conceptos básicos de química y experimentos validados, se elaboró una propuesta de un *Manual de protocolos de Química Forense*, aplicable en cursos experimentales de Química y cualquier otra carrera relacionada. Los protocolos apoyan a los estudiantes en la adquisición del conocimiento y en el uso de los principios básicos de química enfocándolos en la resolución de un problema como lo es el análisis de evidencias de distinta naturaleza. La propuesta del manual está conformada por seis protocolos, los temas que engloban el contenido de dichos protocolos son: cadena de custodia, identificación y caracterización de indicios biológicos, caracterización e identificación de indicios físicos e identificación de sustancias controladas por pruebas a la gota.

Metodología

La elaboración de la propuesta del manual requirió de un trabajo gradual dividido en etapas: Etapa I. Revisión bibliográfica, Etapa II. Actividades experimentales. Desarrollo, adecuación y validación, Etapa III. Conformación de los protocolos, Etapa IV. Integración del Manual.

Resultados y discusión

Etapa I. Revisión bibliográfica

Se revisaron manuales de Criminalística y Química Forense como (Buquet & Goldstein, 2006); (Castelló Ponce, 2009); (Zajaczkowski, 1998) y enciclopedias como (Gialamas, 2000); (Houck, M., & Siegel, A, 2015), entre otros, para, seleccionar las pruebas más plausibles de adaptar en un laboratorio de enseñanza, en dicha selección se tomó en cuenta: a) los tiempos de realización e infraestructura disponible y b) habilidades y conocimientos previos que requeridos en los alumnos.

Etapa II. Actividades experimentales. Desarrollo, adecuación y validación

La adaptación y validación de los protocolos fue llevada a cabo por docentes de las áreas de química analítica y química orgánica, quienes también los probaron con un grupo piloto de estudiantes. Los

protocolos diseñados consideran la identificación de evidencias físicas, químicas y biológicas así como se describe en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de evidencias, protocolos asociados a cada una de ellas y pruebas a realizar en cada uno.

Tipo de evidencia	Nombre del protocolo	Pruebas a realizar
Físicas	1) Identificación cualitativa de polímeros 2) Identificación cualitativa de fibras textiles	1) Prueba de densidad y prueba de combustión 2) Prueba de solubilidad y prueba de combustión
Químicas	1) Identificación de sustancias controladas por pruebas a la gota	1) Prueba a la gota con HNO ₃ y FeCl ₃
Biológicas	1) Identificación de muestras de sangre 2) Caracterización de pelo humano y no humano	1) Prueba Kastle-Meyer y prueba de Takayama 2) Observación bajo microscopio y prueba tinción de corpúsculo de Barr

Como un ejemplo, en la tabla 2 y 3 se presenta de manera resumida el protocolo de Identificación de sustancias controladas y el de Identificación de muestras de sangre.

Tabla 2. Descripción breve del protocolo de identificación de sustancias controladas por pruebas a la gota

Protocolo	<i>Identificación de sustancias controladas por pruebas a la gota</i>	Tiempo de realización: 3 horas
Pruebas	a) Prueba detección de grupo fenol con FeCl ₃	b) Prueba detección de grupo fenol HNO ₃
Tipo de muestras a analizar	Sustancias orgánicas como: acetaminofén y otros medicamentos, vainillina, 2-fenilfenol, bicarbonato de sodio. El protocolo también permite analizar muestras orgánicas desconocidas proporcionadas por los estudiantes o el docente.	
Escenario	La semana pasada la Policía Federal localizó tres plantíos de amapola, con una extensión cercana a los 110 m ² y con un aproximado de 220 plantas, en el municipio de Ensenada, Baja California. En las inmediaciones de las plantaciones se encontró una vivienda que al parecer se utilizaba como laboratorio clandestino para la producción de heroína. Alrededor de 15 plantas encontradas y varias muestras recolectadas en el sitio fueron puestas a disposición de la Procuraduría General de la República (PGR) para la integración de la averiguación previa y para continuar las investigaciones.	

Tabla 3. Descripción breve del protocolo de identificación de sangre

Protocolo	<i>Identificación de manchas de sangre</i>	Tiempo de realización: 4 horas
Pruebas	a) Prueba presuntiva. Kastle-Meyer	b) Prueba confirmatoria. Takayama
Tipo de muestras a analizar	Muestras de sangre base hemoglobina (mamíferos) de distinta edad, por ejemplo: con un año de antigüedad, meses o días y muestras que sean visualmente similares a sangre como: tintas, pinturas y restos de comida.	
Escenario	El domingo 25 de enero de 2009 fue detenido Santiago Meza López “El Pozolero”, en Tijuana. Trabajaba para el crimen organizado, desempeñando la labor de pozolero (en el lenguaje del narco el pozolero es quien disuelve los cadáveres). En el interrogatorio respondió todo lo que le preguntaron. Así, se supo que por su trabajo recibía 600 dólares al mes. Dijo que disolvió a 300 víctimas durante los 10 años que practicó el oficio. El método de cocción era la sosa cáustica al fuego durante un día. En la escena de la captura se encontraron rastros probables de sangre la cual los peritos trataran de identificar.	

Por motivos de espacio no se puede presentar el resumen de los protocolos restantes, sin embargo, en la presentación del cartel se expondrán completos.

Etapa III. Conformación de los protocolos

Para la conformación de los protocolos se consideró la integración de las diferentes secciones para el trabajo experimental, las cuales de manera resumida se presentan en la tabla 4.

Tabla 4 Resumen de las secciones que integran cada protocolo.

Sección	Descripción
Objetivos	Serie de propósitos puntuales a cumplir durante la realización del protocolo
Escenario	Descripción detallada de la escena del crimen, la cual, analizará el estudiante.
Material y reactivos (códigos de riesgo)	Listado de los bienes necesarios para la realización de cada protocolo y en el caso de los reactivos su clasificación
Procedimiento	Descripción detallada del desarrollo de las pruebas que componen cada protocolo
Resultados	Integración y discusión de los resultados (tablas, figuras, gráficas)
Residuos generados	Descripción detallada de la correcta disposición de residuos

Etapa IV. Integración del manual.

Se integró el manual con seis protocolos, ordenados de forma que permitieran ir llevando a los estudiantes a asimilar los conceptos de lo sencillo a lo complejo, iniciando con la identificación de evidencias físicas, siguiendo con la identificación de evidencias químicas y finalizando con las evidencias biológicas. Cabe señalar que se incluyó un protocolo correspondiente a la cadena de custodia el cual es importante durante el manejo de las evidencias, dicho protocolo no se puede presentar por motivos de espacio.

En la imagen 1, se presenta la portada y algunas páginas el protocolo de identificación de muestras de sangre.

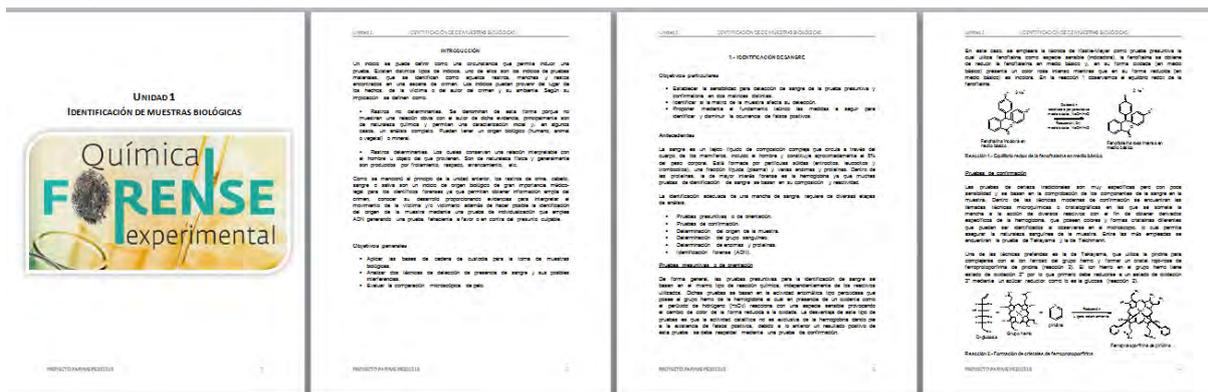


Imagen 1. Protocolo de identificación de muestras de sangre.

Conclusiones

Se generó una propuesta de manual de protocolos de Química Forense con pruebas experimentales aplicables a la caracterización y/o identificación de evidencias físicas, químicas y biológicas; los cuales cumplieron con la validación correspondiente para su propósito en el laboratorio. Es posible llevar a cabo en la Facultad de Química para la carrera de Química un curso experimental de Química Forense. En palabras de los estudiantes del grupo piloto “La existencia de este tipo de protocolos nos permite acercarnos a esta faceta de la química, la inclusión de un escenario en cada protocolo permite que te sumerjas en la escena del crimen” En los grupos piloto se alcanzaron las metas de aprendizaje y el incremento del interés por parte de los alumnos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al Proyecto PAPIIME PE204718 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM.

Bibliografía

Buquet, A., & Goldstein, V. (2006). *Manual de criminalística moderna*. México: Siglo XXI.

Castelló Ponce, A. (2009). *Manual de Química Forense*. Granada: COMARES.

Gialamas, d. (2000). *Encyclopedia of Forensic Sciences*. San Diego: Academic Press.

Houck, M., & Siegel, A. (2015). *Fundamentals of Forensic science*. San Diego: Academic Press.

Zajaczkowski, R.E. (1998). *Manual de criminalística*. Buenos Aires: Ediciones Ciudad Argentina.

Obtención de benzamidas de diferentes aminoácidos y utilizando catálisis básicas, efecto del sustituyente α .

Autor (es): **Lejarazo Gómez Eva F¹**, Santos Santos Elvira¹, Suarez Torres Sara¹. evaflejag@gmail.com.mx Depto. de Química Orgánica, Unidad de Estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán.¹ Circuito interior, delegación Coyoacán, Facultad de Química, C.P.04510.

Resumen

Se obtuvieron diferentes benzamidas como derivados de varios aminoácidos y con catálisis básica. Se determinó la eficiencia de la reacción en cada caso, la pureza y el punto de fusión experimental, el cual se comparó con el descrito en la literatura, a través de una búsqueda bibliográfica, algunos de los productos no están descritos. Se estableció la importancia de los efectos estructurales del aminoácido al reaccionar con el cloruro de benzoilo y la influencia de la base, así como las condiciones de reacción. Se presentarán los resultados obtenidos.

Introducción

En la Facultad de Química durante varios años se está desarrollando un programa denominado “Reforma de la

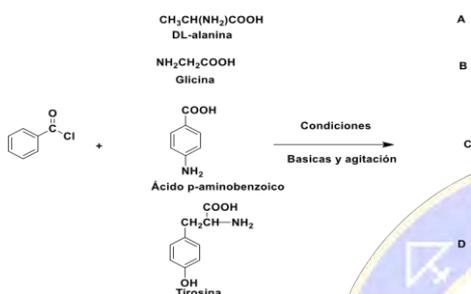
Enseñanza Experimental”, en el cual los profesores realizan investigación y elaboran por cada experimento varios problemas; cada estudiante al resolverlo “va por su propio pie guiado por el profesor al encuentro del conocimiento”. La Coordinación de Química Orgánica Experimental, de la asignatura Química Orgánica III de la Facultad de Química, diseñó un programa de prácticas experimentales, donde hay un capítulo correspondiente a los aminos; se prepara ácido hipúrico, a partir de glicina, dada la sencillez de la glicina, se pensó en utilizar otros aminoácidos sustituidos en el carbono alfa o con grupos aromáticos presentes en la molécula; en este trabajo se presentan los resultados obtenidos con otros aminoácidos, para analizar si la reactividad del grupo amino, se modifica con estos cambios e investigar si la catálisis básica con bases orgánicas e inorgánicas dificultan o facilitan la reacción de acilación. El desarrollo e implementación de la metodología “Optimización de experimentos en Química Orgánica, máxima eficacia, mínimo impacto ambiental”, mediante el trabajo individual y en equipo, utilizando la Química Combinatoria en su modalidad de síntesis en paralelo; aumentaba la responsabilidad del trabajo individual, integrando equipos de trabajo y discusión de los resultados del equipo y de todo el grupo, mejorando el proceso enseñanza-aprendizaje, logrando la enseñanza en que se cambia el papel de los estudiantes de **“receptores de conocimiento”** a **“participantes activos y constructores de su aprendizaje”** es decir un aprendizaje más profundo y significativo. Así se transforman en prácticas de diseño de experiencias de aprendizaje, basadas en la indagación y la creación de entornos de aprendizaje que valoran, apoyan e incorporan la voz y la participación estudiantil. Para lograr la obtención de benzamidas. Se buscó en la literatura las condiciones experimentales utilizadas para algunas moléculas, para reproducir lo que reportan se probaron experimentalmente y se modificaron algunas de ellas, para adecuarlas al equipo o tiempo disponible en el laboratorio de docencia. Uno de los productos que se obtienen es el **ácido hipúrico** (del griego: *hyppos*, caballo; *ouron*, orina), es un ácido orgánico encontrado en la orina de los caballos y otros herbívoros. Las altas concentraciones de este ácido pueden indicar una intoxicación con tolueno. Cuando varios compuestos aromáticos como el ácido benzoico y el tolueno son mezclados, se convierten en ácido hipúrico por reacción con el aminoácido glicina. Justus von Liebig demostró en 1829 que el ácido hipúrico era diferente al ácido benzoico, y en 1839 fue determinada su estructura, mientras que en 1873 Victor Dessaignes lo sintetizó con la acción del cloruro de benzoilo con la sal de zinc de la glicina. También se

puede crear el ácido a partir del calentamiento del anhídrido benzoico con glicina, y por el calentamiento de la benzamida con el ácido cloroacético.

Exposición. Objetivos:

1.-Obtener benzamidas de diferentes aminoácidos y determinar cómo afecta la naturaleza del sustituyente en posición α del aminoácido. 2.-Observar cómo afectan los diferentes aminoácidos en presencia de diferentes bases (NaOH, NaHCO_3 y piridina). 3.-Determinar cómo influye el aminoácido utilizado, la base y el medio de reacción, en el rendimiento de las reacciones

Reacción general



Técnica General

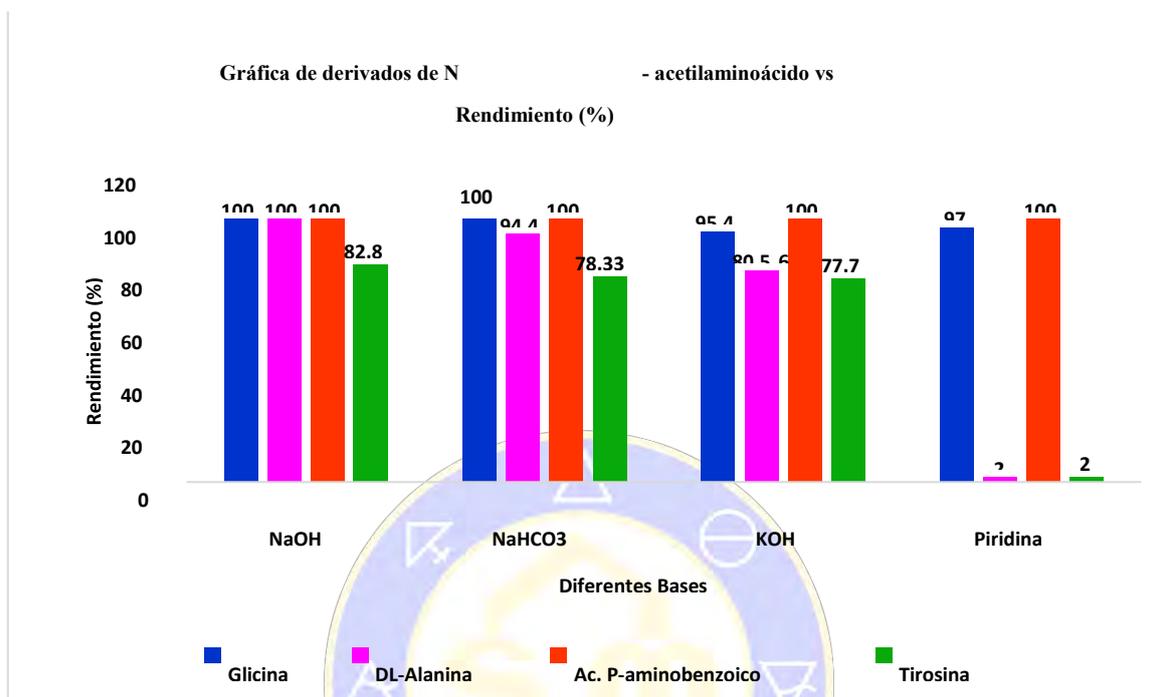
1.- Coloque los gramos (4mmol) del aminoácido correspondiente, que se le asigne, en un matraz Erlenmeyer de 50 ml que contiene 1.7 ml de NaOH 6M ó 2.38 mL de NaOH en el caso de la Tirosina y una barra magnética*.

2.- Agite la mezcla hasta que la solución sea clara. 3.- En la campana adicione, con agitación, gota a gota, 4.8mmol (0.6mL) de cloruro de benzoilo y 4.- Agite vigorosamente durante 30 minutos. Verifique que el pH sea alcalino; efectúe una cromatografía en capa fina, para confirmar que ya no existe materia prima, si todavía existe agite por el tiempo requerido (anote el tiempo requerido) para que la reacción sea completa. 5.- Vacíe la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene 5 gramos de hielo y adicione 2.1 mL de HCl concentrado, verifique que el pH=2.0. 6.- Agite vigorosamente por 10 minutos más. 7.- Colecte el producto en un embudo de filtración a vacío. 8.- Seque el producto, péselo, calcule el rendimiento en crudo y determine el p.f.**9.- Efectúe una cromatografía en capa fina, tomando como referencia el aminoácido utilizado como materia prima.

*10 mmol de NaHCO_3 (0.84g) en 3.1 mL de agua ó 14 mmol (1.18g) en 4.4 mL de agua para el caso de la tirosina.

*10 mmol 0.79g (0.8 mL) de piridina ó 14mmol, 1.58 mL (para el caso de la tirosina) y una barra magnética. Adicione 3 mL de Tetrahidrofurano a la mezcla

- Resultados



I.- EL mejor rendimiento 100 % se obtuvo con la glicina, utilizando como base el NaOH; el NaHCO₃ también produjo (100%) > KOH (95.4%) > piridina (95%). II.- Los rendimientos con DL-alanina fueron: NaOH (100%) > NaHCO₃ (94.4%) > KOH (80.56%) > piridina (0%). III.- Los rendimientos para el Ácido p-aminobenzoico fueron: NaOH (100%) = NaHCO₃ (100%) = KOH (100%) = Piridina (100%), sin importar la base presente. IV. Los rendimientos con la tirosina fueron: NaOH (82.8%) > NaHCO₃ (78.33%) > KOH (77.7%) > piridina (2%).

V.-Conclusiones

Se realizó la práctica, obtención de ácido hipúrico por los alumnos de la asignatura Química Orgánica III, durante tres semestres obteniéndose las siguientes conclusiones

I.- La base más adecuada es el Hidróxido de sodio. II.- Las reacciones efectuadas son una modificación del método de Schotten-Baumann. III.- No es necesario proteger al grupo carboxilo del aminoácido debido a que la reacción del grupo amino con el cloruro del benzoilo es muy rápida. IV.- El orden de reactividad como se esperaba fueron: glicina, ácido p-aminobenzoico, DL-alanina y finalmente la tirosina. V.- Se están probando estas reacciones con otros aminoácidos, que no teníamos disponibles, y falta probar el efecto de otras fuentes de energía, por los profesores, para que posteriormente los alumnos que cursen la asignatura asignada, realicen la práctica.

Bibliografía

Bertram G. Katzung MD, PhD. Farmacología. Editorial el Manual Moderno, S. A. de C. V. México D. F. 193206. (1990).

Conn P. Michael, Hart Geb G. F. Principios de Farmacología. Manual Moderno S. A. de C. V. 2000.

Carey Francis A. Química Orgánica. Sexta Edición. Mc Graw Hill Companies Interamericana, 862885 (2006)

Litter. Compendio de Farmacología. 4ª edición, Librería el Alfarero. Editorial Buenos Aires. Río de Janeiro. pp. 193-200.

Mc Murry. Química Orgánica. 3ª edición, Grupo Editorial Iberoamérica S. A de C. V. 1994.

Dana W. Mayo, Ronald M. Pike and Peter K. Trumpert, Micro Scale Organic Laboratory, John Wiley and Sons, Inc., 520-523. (1994).

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz. G.S. Introduction to Organic Laboratory Techniques, 3rd.; Saunders College Publishing: Philadelphia, PA, pp.330-332 (1998).

Jerry R. Mohring and Christina Noring Hammond, Macroscale and Microscale, Experimental Organic Chemistry, Freeman, P.p. 369-371,373-376, 1998.

Jerry March, Advanced Organic Chemistry, fourth edition, John Wiley Sons New York, 945-951., 1998.

Ávila Z., García M., Gavilán G., León C., Méndez S., Pérez C., Rodríguez A., Salazar V., Sánchez M., Santos, Santos Elvira., Soto H. "Química Orgánica. Experimentos con un enfoque ecológico". Universidad Nacional Autónoma de México. Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial. 412-425 (2001).

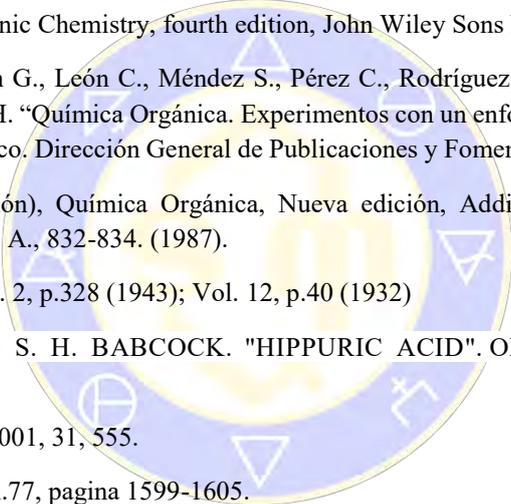
Morrison y Boyd, (2a edición), Química Orgánica, Nueva edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, E. U. A., 832-834. (1987).

Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.328 (1943); Vol. 12, p.40 (1932)

A. W. INGERSOLL AND S. H. BABCOCK. "HIPURIC ACID". ORG. SYNTH.;COLL. VOL. 2: 0328,1921

Synthetic communications, 2001, 31, 555.

J. Am. Chem. Soc. 1933, Vol.77, pagina 1599-1605.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Implementación de recursos educativos en modalidad digital como apoyo para estudiantes de Licenciaturas del área Química, en el tema de cálculos químicos para la preparación de disoluciones

Julio César Botello Pozos, Marina Lucia Morales Galicia y Alin Arizbeth Jiménez Castro

Sección Ciencia Básica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Av. Primero de Mayo s/N, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54743. Teléfono 56232009, e-mail: jcbotell@hotmail.com

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar e implementar, en un aula virtual, recursos educativos de apoyo para favorecer y reforzar la enseñanza y aprendizaje en el tema cálculos químicos para la preparación de disoluciones. Estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas del área química, muestran dificultades para la adquisición del conocimiento en dicho tema, el que es de relevancia en su formación profesional. El material desarrollado favorece la consulta empleando las TIC y la portabilidad del mismo. En un periodo de aproximadamente 8 meses se determinaron alrededor de 4900 visitas y mediante encuestas un 96% de los estudiantes encuentran que los recursos proporcionados contienen la información adecuada y en un mismo porcentaje lo consideran de bueno a muy buen apoyo para el aprendizaje y comprensión del tema.

Introducción

Las materias de Laboratorio de Ciencia Básica (LCB) se imparten a los primeros semestres de las licenciaturas del área Química en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC), implican temas de importancia en la formación básica del estudiante, tales como cálculos químicos de relaciones de masa y para la preparación de disoluciones. Sin embargo, con frecuencia la revisión de dichos tópicos trae consigo una serie de dificultades para su comprensión debido al lenguaje formal, a la abstracción químico-matemática que considera y principalmente a la heterogeneidad y deficiencias en las bases académicas para el entendimiento de los temas.

En este trabajo se desarrollaron recursos educativos en ambiente digital y se implementaron en un aula virtual para favorecer y reforzar los procesos de enseñanza y aprendizaje con el propósito de coadyuvar en la adquisición del conocimiento relacionado con el tema de estequiometría, en particular lo relacionado a cálculos químicos para la preparación de disoluciones en estudiantes de los primeros semestres de licenciatura

Desarrollo

Es importante mencionar que en este trabajo se desarrollaron las siguientes etapas:

- Selección de contenidos y síntesis de la información
- Diseño y desarrollo de los recursos educativos
- Implementación de los recursos en aula virtual

En la selección de contenidos se identificaron los temas a tratar, para ello se consideró que estén comprendidos dentro de los programas de las materias de LCB y que se tenga dificultad para su comprensión, esto de acuerdo con experiencias compartidas por docentes que imparten las materias y de asignaturas posteriores. Una vez identificados los temas se realizó la síntesis de la información con el propósito de evitar la verborrea y contar con los datos básico y necesarios que permitan abordar los temas

Para el diseño y elaboración de los recursos educativos se consideraron los siguientes aspectos:

- ✓ Utilización de un lenguaje sencillo sin perder el rigor químico, para facilitar la comprensión de los temas.
- ✓ Empleo de imágenes.
- ✓ Implementación de hipervínculos
- ✓ Inclusión de ejemplos.
- ✓ Presentaciones breves

Se desarrollaron 18 recursos educativos en formato digital, cuatro de los cuales tratan los conceptos básicos de estequiometría y las relaciones de masa; mientras que los 14 restantes abordan los conceptos sobre disoluciones, unidades de concentración y cálculos para la preparación de disoluciones, la figura 1 muestra esquemáticamente los temas que se consideraron en los materiales. En los recursos elaborados se emplearon imágenes y figuras con la finalidad de que el estudiante pueda vincular los conceptos revisados con situaciones o hechos cotidiano o con los que tiene relación. Además, en algunos puntos se establecen hipervínculos con la finalidad de que puedan ser consultados y con ello profundizar sobre el tema, revisar información adicional que puede ser de interés o bien proporcionar recursos de utilidad. Es importante mencionar que tanto para las imágenes como para los hipervínculos empleados se cuidó que en todos los casos estuvieran etiquetados para reutilización no comercial (CCO) con el propósito de que se pueda tener una libre difusión de los recursos elaborados sin problemas de derechos de uso.

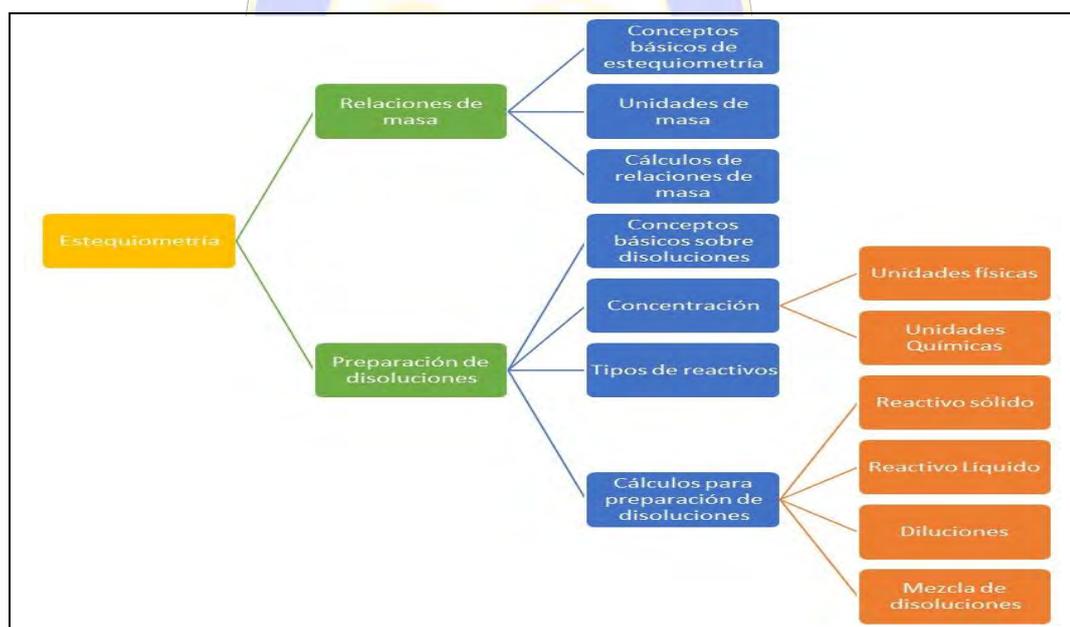


Figura 1. Esquema que muestra los temas y subtemas que se abordan en los recursos digitales de apoyo para la enseñanza y aprendizaje de temas de estequiometría.

En los materiales en los que se trata lo relacionado a cálculos químicos se muestran esquemas matemáticos que el estudiante puede seguir para la obtención de resultados satisfactorios, se realizan las unidades que deben ser empleadas y se presentan ejemplos en los que se indica la resolución con la finalidad de que el alumno pueda revisar como se realiza.

Los recursos educativos elaborados se pusieron a disposición de los alumnos a través de un aula virtual, en formato pdf, con el propósito de poder ser consultados por los estudiantes. Lo anterior permite que la

revisión de los materiales se pueda efectuar a través de cualquier dispositivo electrónico con acceso a internet (computadora, lap top, tableta, teléfono inteligente, etc.) y que puedan incluso ser descargados para su posterior revisión en dispositivos electrónicos sin necesidad de conexión, favoreciendo con ello la portabilidad de los recursos educativos.

De acuerdo con las estadísticas del aula virtual de agosto de 2017 a la fecha se tienen aproximadamente 4900 vistas por parte de los alumnos. En lo que corresponde a respuestas de encuestas electrónicas realizadas los resultados se muestran en la tabla 1, es posible apreciar que de manera general la mayor consulta se tiene a los recursos educativos que tratan los temas de unidades concentración y preparación de disoluciones (entre ambos un 73.4%). Por otro lado, se puede observar que de manera general se tuvo muy buena aceptación como material de apoyo para el aprendizaje y con relación a la información contenida y lenguaje empleado, así como en lo concerniente a la presentación y al medio de difusión de los recursos proporcionados. Es de destacarse que los estudiantes consideran en prácticamente un 96% que los recursos proporcionados contienen adecuadamente la información acorde a la consulta realizada y en un mismo porcentaje establecen como bueno a muy bueno el apoyo del material para el aprendizaje del tema revisado, solamente un 0.5% lo considero malo. Las opiniones abiertas sobre los apoyos describen que estos fueron de ayuda en el aprendizaje y comprensión de los temas revisados

Tabla 1.

Resultados de las encuestas electrónicas sobre los recursos educativos digitales

Pregunta	Respuesta (%)*				
	Muy malo	Malo	Regular	Bueno	Muy Bueno
El material didáctico consideras que es un apoyo _____ para tu aprendizaje	0.0	0.5	3.6	22.5	73.4
La información contenida en el material didáctico fue de acuerdo con la consulta que realizaste	0.0	0.5	2.8	27.3	69.4
El lenguaje empleado en el material didáctico es:	0.0	0.2	6.8	29.7	63.3
La presentación del material didáctico (colores, imágenes, tipografía) es:	0.0	0.0	4.3	28.6	67.1
El medio de consulta y/o distribución del material didáctico es:	0.0	0.2	5.0	30.5	64.3

* Los resultados mostrados son un promedio del total de encuestas respondidas para todos los recursos educativos.

Conclusión

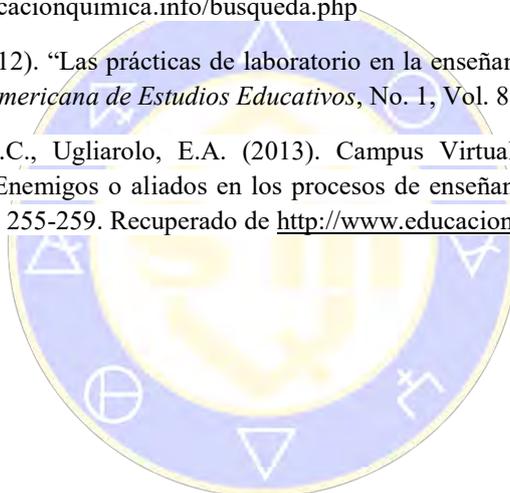
En este trabajo se desarrollaron recursos educativos en modalidad digital que al implementarse en un aula virtual favorece que puedan ser consultados por los alumnos empleando las TIC y que le permiten poder tener la portabilidad de los mismos; de tal forma que cuente con un apoyo en cualquier momento que lo requiera, siendo de esta manera un material de ayuda de 24/7 (24 horas, los 7 días de la semana) con el propósito de reforzar los procesos de enseñanza y aprendizaje en el tema de cálculos químicos para la preparación de disoluciones, los cuales son indispensables en la formación académica de estudiantes de licenciatura del área de química.

Agradecimiento.

Se agradece el apoyo otorgado por el programa *UNAM DGAPA-PAPIME con clave PE201818*

Referencias

- Giordan, M., Gois, J. (2009). Entornos virtuales de aprendizaje en química: una revisión de la literatura. *Educación química*, 20 (3), 301-313. Recuperado de <http://www.educacionquimica.info/busqueda.php>
- López, A y Tamayo, O. (2012). “Las prácticas de laboratorio en la enseñanza de las ciencias naturales”. *Revista Latinoamericana de Estudios Educativos*, No. 1, Vol. 8, pp. 145-166.
- Mansilla, D.S., Muscia, G.C., Ugliarolo, E.A. (2013). Campus Virtual y Facebook en el ámbito universitario. ¿Enemigos o aliados en los procesos de enseñanza y aprendizaje? *Educación química*, 24(2), 255-259. Recuperado de <http://www.educacionquimica.info/busqueda.php>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Infografías, en formato digital, como material didáctico de apoyo para la enseñanza y el aprendizaje de manejo de material y equipo básico de laboratorio y Buenas Prácticas de Laboratorio

Julio César Botello Pozos, Marina Lucia Morales Galicia y Carlos Alberto Huerta Valencia

Sección Ciencia Básica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Av. Primero de Mayo s/N, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54743. Teléfono 56232009, e-mail: jcbotell@hotmail.com

El propósito de este trabajo es el de proporcionar información general y básica relacionada con el material y equipo de laboratorio y su uso, así como con las Buenas Prácticas de Laboratorio y la seguridad en el mismo, para estudiantes de las diversas carreras del área de las ciencias Químicas, en particular para alumnos de los primeros semestres, con el propósito de coadyuvar al adecuado desarrollo en las actividades de laboratorio. Apoyándose de un medio de comunicación gráfico: las infografías en modalidad digital que son una forma de comunicar información compleja, combinando texto, imágenes y diseño de una manera muy visual, que las hace de fácil y rápida comprensión para el lector.

Introducción

En la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán se tienen seis licenciaturas del área Química, en todas ellas se imparten asignaturas por parte de la sección de Ciencia Básica, las cuales persiguen dotar al estudiante de las bases metodológicas para la resolución de problemas del área científica, así como desarrollar las habilidades necesarias en el trabajo de laboratorio que le sirvan como base para un posterior desempeño satisfactorio en las materias subsecuentes de su plan de estudios. Sin embargo, debido a la heterogeneidad con que arriban los estudiantes a la facultad (debido a que provienen de diversos sistemas de bachillerato) con frecuencia se observan deficiencias en los conocimientos y destrezas, presentando en muchos casos una carencia de saberes en lo relacionado al material y equipo de laboratorio y su uso, así como con relación a las buenas prácticas de laboratorio y la seguridad que debe observarse en el mismo.

En la actualidad los estudiantes buscan una manera rápida y sencilla para allegarse de la información que requiere para resolver un problema, estar informado o para adquirir conocimiento. Los medios de comunicación juegan un papel importante dentro de esta búsqueda, siendo los electrónicos (como internet) o los medios de comunicación escrita los más importantes; en particular suelen consultar fuentes con información presentada en un lenguaje fácil de entender, de una manera resumida y/o con explicaciones gráficas e imágenes, ya que ello le apoya a adquirir el conocimiento de una manera más sencilla y rápida. Por ello en este trabajo se propone un conjunto de objetos de aprendizaje visuales, infografías, en formato digital, empleando las tecnologías de la información y comunicación (TIC) con la finalidad de proporcionar a los alumnos un apoyo para la enseñanza y el aprendizaje del material y equipo básico de laboratorio y su uso, de Buenas Prácticas de Laboratorio y sirvan de guía para el correcto desempeño y adquisición de habilidades en el trabajo experimental.

Desarrollo

El aspecto visual, sin duda alguna, se considera como una forma de comunicación para transmitir conocimientos. La imagen es una forma de representar la realidad y es necesaria para la comprensión e interrelación de conceptos.

Con base en lo anterior, los aprendizajes que se adquieren en el Laboratorio Ciencias Experimentales tienen que mostrarse de manera que el alumno construya los propios. Una forma de captar los fenómenos naturales, procesos, la clasificación y el funcionamiento de material y equipo de laboratorio, por mencionar algunos, es a través de la construcción de modelos mentales y su representación a través de imágenes.

Con base en lo anterior es propósito del presente trabajo dar inicio a una forma diferente de alfabetización, con la aportación de recursos visuales, para la construcción del conocimiento. Por ello se realizó la síntesis de información para presentarla de manera clara para la obtención de un recurso complementario que en el proceso de enseñanza acompañará a otros empleados por el profesor a fin de atender la diversidad de estilos de aprendizaje de los estudiantes. Este trabajo comprende un conjunto de 20 infografías elaboradas con los siguientes tópicos:

1. Equipo de protección personal en el Laboratorio.
2. Equipo de seguridad en el laboratorio.
3. Clasificación de Material de Laboratorio.
4. Clasificación de Material.
5. Material Volumétrico Rotulación.
6. Material de Medición.
7. Pipetas.
8. Materiales para pipetear.
9. Pipetear.
10. Como pipetear.
11. Tipos de Balanzas.
12. Uso de Balanza Granataria.
13. 6 pasos para: Usar una Balanza Analítica Digital.
14. Uso de Picnómetro
15. Análisis Volumétrico (Valoraciones).
16. Cosas que saber para una valoración.
17. 6 pasos para una Valoración.
18. Disoluciones a partir de un reactivo líquido.
19. Disoluciones a partir de un reactivo sólido.
20. Identificación de Riesgo Químico.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

En todos los casos se cuidó el lenguaje empleado en el material, presentando la información de manera sencilla, para facilitar la comprensión, pero sin perder el rigor químico y técnico que se requiere adquiera un estudiante de los primeros semestres de licenciatura. La información se conjuntó con imágenes para lograr el impacto visual y ayudar a captar la atención de los alumnos. La figura 1 muestra algunos ejemplos de las infografías elaboradas.

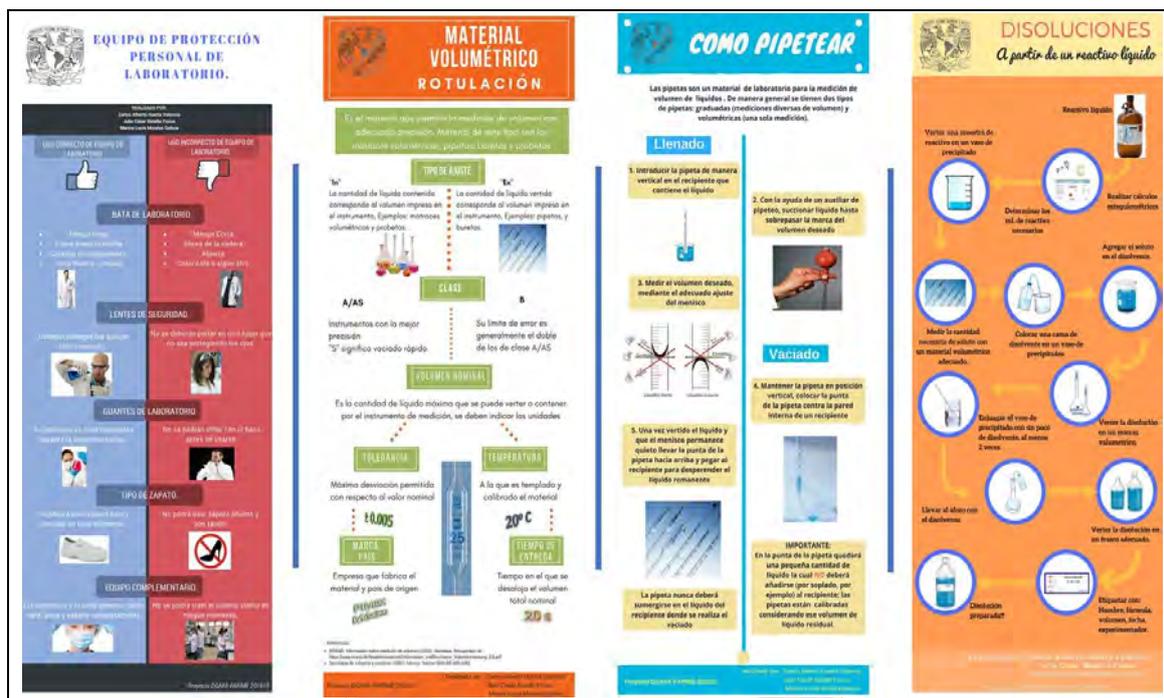


Figura 1. Ejemplos de infografías realizadas para apoyar la enseñanza de manejo de material y equipo básico de laboratorio y Buenas Prácticas de Laboratorio

Es importante resaltar que el material puede ser impreso para disponerse en los laboratorios. Además, al desarrollarse en formato digital se tiene la posibilidad de distribuirlo mediante el empleo de las TIC y con ello favorecer la consulta y revisión por los estudiantes en todo momento por medio de dispositivos electrónicos personales.

Conclusión

El desarrollo de las infografías propuestas en este trabajo, tienen el propósito de favorecer el aprendizaje y apoyar a la adquisición de habilidades experimentales, mediante ayudas visuales que persiguen apoyar el proceso de adquisición y transferencia de conocimientos de una manera concreta, acorde esto a una actualidad en la cual las comunicaciones y los medios audiovisuales juegan un rol clave en la sociedad.

La propuesta que se realiza surge como una respuesta para favorecer los procesos de enseñanza y de aprendizaje, buscando trascender del aula como lugar simbólico y permitir así al estudiante la visualización de datos, pictogramas y gráficos apoyados en la tecnología y los medios de información y comunicación

Agradecimiento

Se agradece el apoyo otorgado por el programa UNAM DGAPA-PAPIME con clave PE201818

Referencias

Acreditación, E. M. (08 de Diciembre de 2017). *MANUAL DE BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO*. Obtenido de MANUAL DE PROCEDIMIENTOS: http://200.57.73.228:75/pqtinformativo/GENERAL/BPL/MP-FP006_Manual_de_Buenas_Practicas_de_Laboratorios.pdf

Belloch, C. (2012). *Las Tecnologías de la Información y Comunicación en el aprendizaje*. Obtenido de Departamento de Métodos de Investigación y Diagnóstico en Educación. Universidad de Valencia.: <https://www.uv.es/bellohc/pedagogia/EVA1.pdf>

Castro, S., Guzmán, B., & Casado, D. (2007). Las TIC en los Procesos de enseñanza y aprendizaje. *Laurus Revista de educación*, 213-234.

Reinhardt, N.V. (2007). Producción interdisciplinaria de infografías didácticas para la diversidad cultural. Tesis de Maestría en Diseño. Consultado en marzo 01, 2018. Extraído de http://fido.palermo.edu/servicios_dyc/proyectorgraduacion/archivos/1059.pdf

Marín, O. B. (2009). La infografía digital, una nueva forma de comunicación. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Consultado en marzo 01, 2018. Extraído de: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/48653/bemo1de1.pdf>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Material didáctico digital de apoyo para la comprensión de los cálculos químicos y la estequiometría. Una propuesta

Marina Lucía Morales Galicia, Marco Antonio Ramos Aguilar, Jessica Berenice Méndez Pérez, Adriana Jaramillo Alcantar, Julio César Botello Pozos.

Departamento Ciencias Químicas. Sección Ciencia Básica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Av. Primero de Mayo S/N, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54740. Teléfono 56232008, e-mail: mmoralesg40@hotmail.com

Los cálculos químicos y la estequiometría representan un aprendizaje medular para los alumnos que llevan algún curso relacionado con la química en los estudios de licenciatura. Hemos detectado que estos temas representan un obstáculo para los estudiantes del área química de la Facultad de Estudios Cuautitlán. En este trabajo se muestra el diseño y elaboración de un problemario en formato digital de los temas cálculos químicos y estequiometría que contiene una colección de ejercicios numéricos resueltos y sin resolver con diferentes grados de dificultad, desde los más simples hasta aquellos que consideramos integradores, con el propósito de que los alumnos adviertan tanto la solución metodológica del algoritmo que se sigue, así como el análisis dimensional.

Introducción

La química, como área científica se enseña en diferentes niveles de la formación académica de los estudiantes, desde la educación básica (secundaria), media superior, licenciatura y posgrado. Hemos encontrado, al igual que Shadreck y Chukunoye (2017), que el lenguaje de la química resulta no sólo complicado sino complejo para el alumnado, ya que el estudio, entendimiento y comprensión de los cálculos químicos requieren de ciertos conocimientos relacionados con el discernimiento de conceptos, como ecuación química, relación estequiométrica, reacciones en un solo sentido, reactivo limitante, masa molar, mol, tabla de variación de las relaciones molares, etc.

Los alumnos de las licenciaturas en el área química, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC), durante su tránsito por la carrera, requieren de estos saberes en las asignaturas relacionadas con la química general, así como la enseñanza experimental impartida en los laboratorios asignados a la Sección Académica Ciencia Básica. En estos laboratorios, se requiere del conocimiento de la estequiometría para el tema Comportamiento Químico del Laboratorio de Ciencia Básica I (LCB-I). Los conocimientos teóricos necesarios se aprenden en las materias como Química II, Cálculos Químicos, Química General y posteriormente se requieren para asignaturas posicionadas verticalmente, entre ellas Química Analítica, Química Analítica Básica, Química Analítica I, LCB-II, LCB-III, por mencionar algunas de ellas.

Sin embargo, observamos que a pesar de que se dedica un tiempo considerable, en horas, a este tema los alumnos al llegar al laboratorio han olvidado el proceso de resolución de problemas numéricos relacionados con el tema que se comenta. Tal como lo exponen Martínez y De Longhi (2013), los estudiantes requieren de la escritura de ecuaciones químicas, herramientas matemáticas, relaciones de proporcionalidad y el uso de unidades, es decir, pasos algorítmicos metodológicamente planteados, para lo cual se necesita de un texto base y de un modelo del problema.

También encontramos que la gran mayoría de los libros de texto en este tema dedican, en la sección de ejemplos, la resolución de tres o cuatro problemas numéricos y luego presentan un apartado exclusivo de problemas por resolver que contiene de seis a diez ejercicios sin respuesta.

El propósito del presente trabajo es compilar información conceptual y procedimental relacionada con los cálculos químicos y la estequiometría para apoyar al estudiante con una colección de problemas resueltos y sin resolver teniendo como propósito promover un aprendizaje duradero, transferible y autorregulable al

tiempo de dedicar mayor tiempo al análisis de resultados del aprendizaje experimental en el tema Comportamiento Químico. Este material se presenta en formato digital.

Desarrollo

Primeramente se realizó una búsqueda bibliográfica de varios textos relacionados con los cálculos químicos, y con el tema estequiometría. Se seleccionaron los conceptos requeridos para este aprendizaje y se recolectaron varios problemas.

Se proporciona una breve introducción de cada tema para contextualizar al estudiante en el tópico que se trata y en lo correspondiente a los problemas al menos uno se resolvió paso a paso y se colocaron las indicaciones de lo que se realiza. Se empleó el factor de conversión como modelo para resolver los problemas, se utilizó el algoritmo correspondiente, y se hizo énfasis en el análisis dimensional. Acto seguido, se presentan de cinco a diez ejercicios resueltos con el propósito de ofrecer al alumno la solución ordenada, de forma que los revise y comprenda cómo se resuelven y apoyar de manera visual al aprendizaje. Adicionalmente, se proporcionan aproximadamente entre diez y veinte problemas sin mostrar el procedimiento, pero si el resultado final del cálculo correspondiente de manera que practique la solución. Las figuras 1 y 2 dan muestra del trabajo realizado.

El material se diseñó en formato digital con el propósito de facilitar su distribución, así como la consulta por los estudiantes empleando los dispositivos electrónicos más comunes.

El recurso educativo digital está integrado por los temas

1. Unidades del Sistema Internacional
2. El factor de conversión y su empleo en transformación de unidades
3. Cálculos químicos
 - 3.1 Cálculo de la masa molar
 - 3.2 Cálculo para la preparación de disoluciones físicas y químicas
 - 3.3 Balanceo de ecuaciones de óxido-reducción por el método de ion-electrón
4. Estequiometría
 - 4.1 gramo-gramo
 - 4.2 gramo-mol
 - 4.3 mol-mol
 - 4.4 mol-volumen
 - 4.5 volumen-volumen
 - 4.6 volumen/concentración-volumen/concentración
 - 4.7 reactivo limitante
 - 4.8 problemas integradores

Resultados

Dado que cada vez los profesores deseamos incorporar a los programas educacionales el uso de las tecnologías digitales como una herramienta importante en la experiencia de aprendizaje (Gutiérrez, 2012), y como parte del contexto de la era digital, en primera instancia, para evitar el uso de papel y la consulta de información en varios y diversos libros de texto, generamos el presente material de apoyo didáctico que, por ahora, está disponible en medios ópticos (CD) y de almacenamiento portátil, para distribuir entre el alumnado y hacer más eficientes los procesos de enseñanza y aprendizaje. En segundo lugar, se pretende colocar en un aula virtual del programa h@bitat puma con el propósito de que el estudiante tenga oportunidad de consultar en cualquier momento, desde cualquier lugar y dispositivo móvil la información allí depositada y explorar la herramienta con fines educativos.

La información se encuentra disponible en formato pdf, con todo propósito de favorecer y reforzar los aprendizajes obtenidos en otros cursos tanto del bachillerato como en el primer semestre de la licenciatura, así como facilitar la consulta a través de dispositivos electrónicos y ayudar a la portabilidad de éste y con ello su revisión en cualquier momento y lugar; convirtiéndose de esta forma en un apoyo de 24/7 para los alumnos.



Figura 1. Ejemplo de los cálculos químicos preparados



Figura 2. Muestra un ejemplo de un caso de estequiometría gramo-mol

Conclusión

Consideramos que esta colección de problemas relacionados con los cálculos químicos y la estequiometría contenidos en un sólo recurso digital le proporciona al alumno la facilidad de contar con la información conceptual, comprensión del algoritmo que se sigue para resolver problemas, ejercitarse en la solución de los mismos, además de proveerle de varios ejemplos para practicar el sólo o con sus compañeros.

El formato digital del material favorece la revisión del mismo acorde a la forma de consulta que tienen los estudiantes en esta época.

Agradecimientos

Proyecto DGPA-PAPIME PE-200517 y DGPA-PAPIME PE-201818

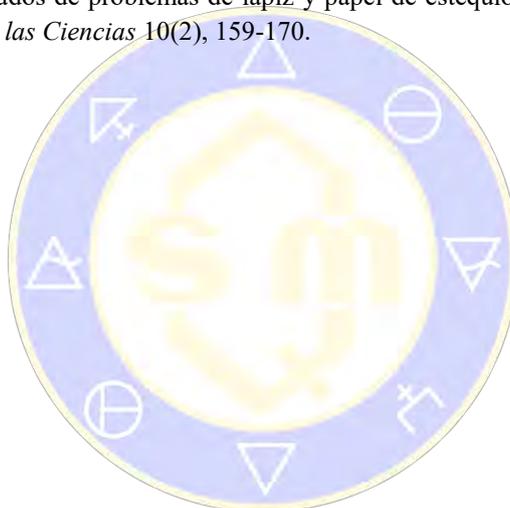
Referencias

Shadreck, M.; Chukunoye, E. O. (2017). Problem solving instruction for overcoming students' difficulties in stoichiometric problems. *Acta Didáctica Naponeciana*. ISSN 2065-1430, 10(4), 69-78.

Galagovsky, L.R.; Di Giacomo, M.A.; Ali, S. (2015). Estequiometría y ley de conservación de la masa: lo que puede ocultar la simplificación del discurso experto. *Ciênc. educ. (Bauru)*. 21 (2),

Gutiérrez, C. L. (2012). Conectivismo como teoría de aprendizaje: conceptos, ideas, y posibles limitaciones |*Revista Educación y Tecnología*, 1, 111-122.

Martínez, S.M.; De Longhi, Ana. L. (2013). Identificación y categorización de dificultades de lectocomprensión en enunciados de problemas de lápiz y papel de estequiometría. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias* 10(2), 159-170.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Recurso educativo en formato digital para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico ácido-base en estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área Química

Marina Lucía Morales Galicia, Julio César Botello Pozos, Sonia Rincón Arce y Ana Karen Ramírez Barraza

Departamento Ciencias Químicas. Sección Ciencia Básica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Av. Primero de Mayo S/N, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54740. Teléfono 56232008, e-mail: mmoralesg40@hotmail.com

Resumen

Se realiza, en este trabajo, el desarrollo de material educativo en formato digital sobre el tema del equilibrio ácido-base, con información fiable, de fácil comprensión, con un lenguaje sencillo y de empleo simple para el estudiante de los primeros semestres de licenciaturas del área química. El propósito de este material es que tanto el educando como el profesor cuenten con un recurso que contenga información confiable y acorde al nivel educativo; que pueda ser revisado empleando las TIC, a través de dispositivos personales y que además le permitan la portabilidad de la información para su consulta en el momento que así lo requiera, acorde a las formas de consulta y de adquisición de la información más empleadas actualmente. Todo lo anterior con el propósito de ayudar y reforzar el aprendizaje del tema equilibrio ácido-base.

Introducción

Un tema que está contemplado en la mayoría de los programas de licenciaturas del área Química es el estudio del equilibrio químico ácido-base, ello se debe a la importancia de este tipo de sistemas tanto en el ámbito industrial y de investigación como en el de la vida cotidiana. En particular en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC), éste se revisa en las materias de Laboratorio de Ciencia Básica II (LCB-II), la que se imparte en segundo semestre buscando desarrollar en el alumno conocimientos y habilidades teórico-experimentales que le permitan sentar las bases necesarias para su desarrollo académico en materias posteriores de su formación profesional. Sin embargo, en ocasiones el proceso de enseñanza del tema y desarrollo de las actividades experimentales presentan dificultades ya que los estudiantes tienen deficiencias en las bases académicas principalmente en las áreas físico-matemático y de química, además de carencia para la comprensión del lenguaje químico-matemático, aunado a literatura de consulta que emplea un lenguaje técnico elevado para un estudiante de segundo semestre y que en ocasiones no contiene la información suficiente o bien, específicamente, la requerida por la asignatura o se encuentra dispersa en diferentes títulos.

Este trabajo presenta el desarrollo de material de apoyo en formato digital con información fiable, de fácil comprensión, con un lenguaje sencillo para el estudiante, abarcando los tópicos de ácido-base considerados en el curso de LCB-II, con el apoyo de imágenes que facilitarán de manera visual el aprendizaje en el alumno para fortalecer la asimilación de la información, además de ser de fácil acceso con ayuda de las TIC.

Desarrollo

En la actualidad es imposible pensar una vida sin tecnología, sin una computadora, internet y sus servicios o algún tipo de dispositivo tecnológico digital, que facilite el trabajo, tareas, relaciones personales y diversas actividades. Las tecnologías de la información y la comunicación están presentes en casi todas las actividades que realizamos en la vida y la han transformado.

Considerando lo anterior, el recurso educativo que se desarrolló en este trabajo busca ser una ayuda académica para los alumnos y profesores en los procesos de enseñanza y aprendizaje sobre el tema de

equilibrio ácido-base en el LCB II, proporcionando información concreta, así como ejemplos para facilitar el aprendizaje de los conocimientos teóricos para que en la etapa experimental se tenga una mejor comprensión de los conceptos, todo ello en un formato digital que le permita su consulta mediante el empleo de las TIC.

Las etapas seguidas para el desarrollo del recurso educativo fueron:

- ✓ Revisión de contenidos: selección y síntesis de la información.
- ✓ Diseño y desarrollo del recurso educativo

Los contenidos son los que se establecen en el programa de la asignatura de LCB II impartida en la FESC, la información a incluir tomó en cuenta fuentes bibliográficas, hemerográficas y electrónicas adecuados para nivel licenciatura y se consideró la experiencia de docentes en el área.

Para el diseño y elaboración del recurso educativo se tomó en consideración el desarrollo de presentaciones a manera de capítulos, abarcando cada una de ellas un tema de manera concreta y de forma sintética, en un lenguaje sencillo y amigable para el estudiante, con la inserción de imágenes y ejemplos para facilitar la comprensión visual del tema. Los temas que se tratan en el material son:

- (1) Generalidades y características de los ácidos y las bases.
- (2) Teorías principales ácido-base.
- (3) Propiedades ácido base del agua.
- (4) pH, abordando qué es y la escala de pH.
- (5) Fuerza relativa de ácidos y bases.
- (6) Formas de medir el pH
- (7) Valoraciones ácido-base
 - a. Ácido fuerte-base fuerte
 - b. Base fuerte-ácido fuerte
 - c. Ácido débil-ácido fuerte
 - d. Base débil-ácido fuerte
- (8) Material de laboratorio para realizar valoraciones ácido-base.

La información se expone de manera concreta y en un lenguaje sencillo sin perder el rigor químico, con la finalidad de propiciar la comprensión por parte del alumno.

Con el propósito de facilitar la revisión del material se seccionó por temas y se presenta un índice que por medio de hipervínculos facilita acceder a la información de interés de manera directa, buscando darle la estructura de un “libro” digital por medio del cual el estudiante o docente que le consulte pueda dirigirse al tema de interés sin la necesidad de revisar todo el recurso (figura 1).

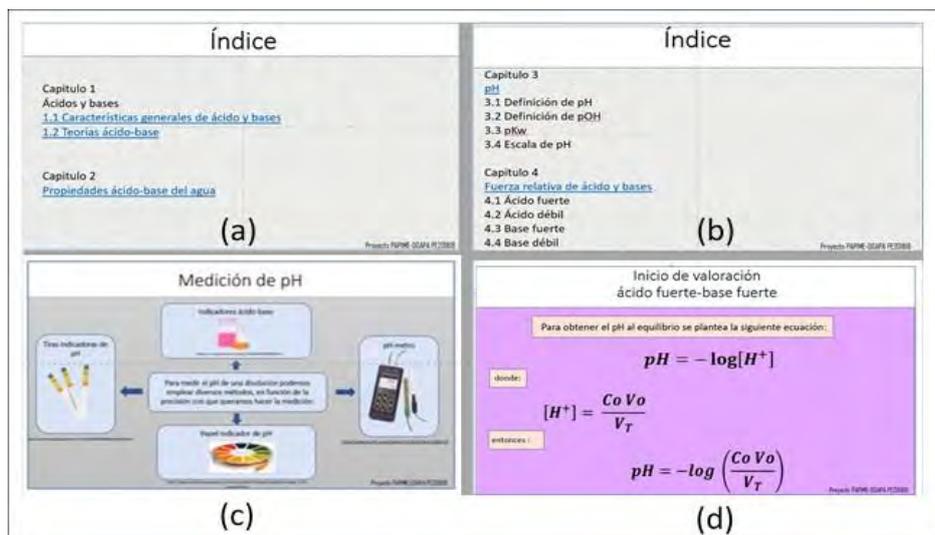


Figura 1. Recurso educativo para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del tema equilibrio ácido-base para estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área química. (a) y (b) ejemplo del índice del material; (c) y (d) ejemplos de diapositivas del material.

Otra característica del material elaborado es que contiene vínculos a páginas electrónicas que permiten profundizar sobre la información revisada e incluso acceder a un simulador para la visualización de procesos relacionados con el tema

Conclusiones

Con el desarrollo de este recurso educativo se cuenta con un material en formato digital sobre el tema ácido-base, para la materia de LCB II impartida en la FESC, con información confiable, en un lenguaje sencillo para facilitar la comprensión de los temas por el estudiante, y empleando el apoyo de imágenes para facilitar de manera visual el aprendizaje en el alumno y fortalecer la asimilación de la información.

Las características de formato permiten que pueda ser consultado en cualquier momento y desde cualquier lugar por los estudiantes por medio de un dispositivo electrónico personal.

Agradecimiento.

Se agradece el apoyo otorgado por el programa "UNAM DGAPA-PAPIME" con clave PE201818

Referencias

Arista, H. J. (2014). Tecnologías de la información y la comunicación (TIC) aplicadas a la docencia. Logos *Boletín científico de la escuela preparatoria No. 2*. Vol. 1. Universidad Nacional Autónoma del Estado de Hidalgo.

UNESCO (2013). Aplicación de las tecnologías de la información y comunicación al desarrollo de una educación relevante. Recuperado de:

<http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/FIELD/Santiago/images/ticsesp.pdf>

Estrategia de aprendizaje lúdica y eficaz: el crucigrama

¹Ma. Cristina Sánchez Martínez, ¹Rodolfo Perea Cantero, ¹José Luis Sánchez Ríos, ¹Marcos Aguilar Venegas e ¹Ivonne Barrera Jiménez. ¹Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco. Calzada del Hueso 1100. Col. Villa Quietud, Coyoacán. CP 06449. México, D. F. México. csanchez@correo.xoc.uam.mx; yamisvet@gmail.com; jaguilar@correo.xoc.uam.mx; pereacan@gmail.com; jlsrios@correo.xoc.uam.mx

Resumen

El crucigrama se puede utilizar como estrategia de aprendizaje para lograr un nivel de aprendizaje conceptual y como instrumento de evaluación. En este trabajo se construyen y resuelven crucigramas después de cubrir los contenidos académicos de un curso. El trabajo es en equipos, por temas y se corrigen grupalmente, con 30 minutos de tiempo. Se aprovecha la oportunidad de evaluar el aprendizaje conceptual. Las temáticas tratadas: los virus, protozoarios y su estructura, entre otras. Se corrige grupalmente en formato papel, e inicia la evaluación. La socialización es opcional en la plataforma Envía. Los estudiantes se expresaron favorablemente y gratamente extrañados de participar en la evaluación.

Introducción

Intentar una forma diferente de evaluación es la oportunidad que ofrece la construcción de crucigramas, además de lograr un aprendizaje conceptual de manera lúdica. Presenta más ventajas, como promover trabajo en equipo, fortalecer la concentración, la agilidad mental y el enriquecimiento del vocabulario. La construcción de crucigramas identifica los conceptos que implican una reflexión sobre la importancia de distinguir las diferencias estructurales y químico-biológicas de algunos microorganismos patógenos. La evaluación es un tema complicado, generalmente se mide la etapa final, pero es interesante tratar una evaluación formativa en el día a día que permita tomar decisiones pedagógicas de manera oportuna para lograr los objetivos propuestos. Otras características de los crucigramas: i. Desarrolla en el estudiante habilidades, conocimientos, destrezas, aptitudes encaminadas al dominio específico de un área particular. ii. Promueve la capacidad de innovación y/o transformación al relacionar algo conocido de forma innovadora o de apartarse de los esquemas de pensamiento y conductas habituales. iii. Es interdisciplinario en el desarrollo, integra las diferentes áreas curriculares. iv.- Es una herramienta de aprendizaje efectiva de la terminología, definiciones, ortografía y relación de conceptos clave.

Objetivo

Identificar los conceptos que implican la comprensión de las diferencias estructurales y químico-biológicas de algunos patógenos.

Procedimiento

Se conforman equipos de 3-5 estudiantes, que se encargan de desarrollar una temática relacionada con objetivos del curso, como: Comprenda y reconozca los diferentes componentes de la estructura de los virus y los relacione con su capacidad inmunológica o Comprenda y distinga los diferentes componentes estructurales de la célula bacteriana y los relacione con su capacidad inmunogénica, entre otros, generalmente por medio de exposiciones. Una vez desarrollado el tema, el equipo reparte el crucigrama de su creación en formato papel al grupo, con tiempo de 30 minutos para resolver. Enseguida se abre la discusión sobre el crucigrama, la veracidad de los conceptos, el cumplimiento del objetivo en cuestión y el tiempo de solución. De esta forma se inicia el proceso evaluativo. Se hacen las correcciones pertinentes. Se recomiendan 2 software gratuitos en la Red: Hot Potatoes, o Eclipsecrossword. Ambos pueden prescindir de la plataforma. Una vez evaluado el equipo decide si desea socializar su producción intelectual, exhibir y difundir lo aprendido en la plataforma Envía de la UAM-X.

Resultados

La actividad fue realizada de manera entusiasta por la totalidad del grupo y fue posible contextualizar los contenidos temáticos de las exposiciones de los mismos. Finalizaron exitosamente el 85 % del grupo, aprobando con calificaciones de B y MB. La estrategia contribuyó significativamente en el mejoramiento de la calidad de los aprendizajes para los objetivos planteados. El resto se quedó en el camino. Los motivos fueron desde “no encontramos el software en Red” hasta “no nos organizamos”. La totalidad del grupo no manifestó interés en socializar su producción.

Algunos ejemplos del trabajo realizado.

Figura 1. Tipos de inmunidad

TIPOS DE INMUNIDAD

HORIZONTAL

1: La generación de una reacción inflamatoria local frente a la infección bacteriana representa uno de los principales modos de acción.

4: La respuesta inmune mediada por células es suprimida por:

6: Estas células se acumulan en respuesta a infecciones virales. Al activarse median la destrucción de células infectadas por virus. Son importantes productoras del interferón-γ.

10: Respuesta inmunitaria en la que participan proteínas específicas en particular los anticuerpos fabricados por las células plasmáticas y linfocitos B.

12: La piel y los epitelios de los aparatos respiratorio, digestivo y genitourinario comprenden la inmunidad.

13: Líquido secretado por las glándulas mamarias durante el embarazo y los primeros días después del parto, compuesto por inmunoglobulinas, A, D, G y M.

15: Lugar en donde los linfocitos B y T entran en contacto con los antígenos desencadenando así una respuesta inmunológica.

16: Principal inmunoglobulina sintetizada durante la respuesta secundaria la cual neutraliza toxinas bacterianas y estimula la fagocitosis.

17: Células residentes que promueven el desarrollo de reacciones inflamatorias a través de la liberación de histamina, leucotrienos, citocinas y quimocinas.

18: Como se le denomina al linfocito T que al ser estimulado responde con la producción de citoquinas.

19: Entra en acción cuando falla la inmunidad innata. Elabora una respuesta específica para cada agente infeccioso y guarda memoria de él está integrada por la inmunidad celular y humoral.

VERTICAL

2: Respuesta que se genera durante la segunda exposición al mismo agente se origina más intensa, más rápida específica y duradera, lo que pone de manifiesto la existencia de una memoria inmunológica.

3: Se reclutan rápidamente en el foco infeccioso y cumplen un papel crítico en la respuesta inmune innata frente a bacterias y hongos.

5: Inmunidad que es mediada por linfocitos T.

7: Al ser estimulado, se transforma en célula plasmática que es la célula efectora que produce anticuerpos o inmunoglobulinas.

8: Glándula situada detrás del esternón que funciona como órgano linfático primario en el caso de los linfocitos T.

9: Los linfocitos CD8+ median reacciones de:

11: Es una de las sustancias mediadoras de la inflamación, es un vasodilatador que aumenta la permeabilidad capilar y estimula las terminaciones nerviosas, provocando la sensación de dolor.

14: Anticuerpos situados en la superficie de los linfocitos B, donde reconocen a los antígenos. Son los primeros anticuerpos que se producen tras la primera exposición a un antígeno nuevo.

RESPUESTAS:

1-SISTEMADECOMPLEMENTO

2-SECUNDARIA

3-NEUTRIFILOS

4-CORTIZONA

5-CELULAR

6-NATURALKILLER

7-LINFOCITOSB

8-TIMO

9-CITOTOXICIDAD

10-INMUNIDADHUMORAL

11-HISTAMINA

12-INNATA

13-CALOSTRO

14-IgM

15-GANGLIOSLINFATICOS

16-IgG

17-MASTOCITOS

18-COOPERADOR

19-INMUNIDADADAPTATIVA

DIANA ITZEL MENDOZA MORA

Figura 2. Los virus

LOS VIRUS

Palabras

- proteínas
- influenza
- metabolismo
- células huésped
- priones
- bacteriófago
- helicoidal
- ciclo lítico
- cápside
- fisis
- papiloma humano
- simple
- viriones
- RNA
- replicación
- virus
- ciclo lisogénico
- membranosa

HORIZONTALES

3.- Envoltura formada por una doble capa lipídica que procede de las células parásitadas y por glicoproteínas incluidas en ella cuya síntesis está controlada por el genoma vírico.

5.- Ciclo infectivo donde el ácido nucleico viral se inserta en el ADN bacteriano.

6.- Agente infeccioso que vive y se reproduce dentro de las células vivas conocido como parásitos intracelulares obligados de las células de sus huéspedes seleccionados.

7.- Mecanismo en que se reproduce un virus dentro de una célula huésped.

8.- Completar la frase: los virus contienen DNA, O _____, uno u otro, pero nunca ambos coexistentes en el mismo virus.

10.- ¿Cómo se le llama a las partículas extracelulares: completas o maduras de los virus?

12.- Normalmente se dice que los virus tienen una composición o estructura...

14.- Virus transmitido por contacto sexual que puede producir verrugas en los genitales o ano y se da principalmente en las mujeres.

15.- Como se le llama a la muerte celular:

16.- El virus se compone de ácido nucleico, que le da su capacidad infectante. Este ácido está rodeado por una cubierta proteica llamada _____.

17.- Ciclo que consta de las siguientes fases: adsorción o fijación, penetración o inyección, eclipse, ensamblaje, lisis o ruptura y se denomina así porque la célula infectada muere por ruptura al liberarse de las nuevas copias víricas.

VERTICALES

1.- La forma de un virus semejante a una escatera de caracol se le conoce como _____.

2.- A los virus que infectan solo a las bacterias se las conoce como: _____.

4.- Proteína oncofónica que induce un cambio en otra proteína.

5.- ¿Qué necesitan los virus para que puedan sobrevivir?

9.- Los virus no tienen esta capacidad por lo tanto tienen que establecerse en las células vivas. ¿Cómo se llama esta capacidad?

11.- Virus transmitido de persona a persona mediante gotitas de saliva producidas al toser o estornudar; algunos de sus síntomas son resaca, dolor de garganta, dolores musculares o de cabeza y tos.

13.- Completar la frase: La forma de un virus determina la cantidad de _____ de la cápside.

Conclusiones

La estrategia tuvo muy buena aceptación entre los estudiantes, sobre todo por estar involucrados en el proceso de evaluación formativa de forma lúdica y grupal, además que puede ser utilizada en diferentes formas y en distintos momentos aunado a colaborar de manera significativa en el aprendizaje. Se recomienda la herramienta.

Referencias bibliográficas

Bruner, J. (1986). Juego, pensamiento y lenguaje. *Perspectivas*, 16(1), 78-85

Canno, R. A. y Newble, D. (2000). *A handbook for teachers in universities and colleges. A guide to improving teaching methods*. London and New York: Routledge.

Garriz, A., Rueda, C., Robles, C. y Vázquez, A. A. (2011). Actitudes sobre la naturaleza de ciencia y tecnología en profesores y estudiantes mexicanos del bachillerato y las universidades públicas. *Proyecto Iberoamericano de evaluación de actitudes relacionadas con ciencia, tecnología y sociedad. Educ. Quim.*, 22(2), 141-154

UAM- Xochimilco. Módulo Procesos Celulares Fundamentales. División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la UAM-Xochimilco. México, CDMX. 1978.

Reflexiones sobre el aprendizaje en Internet.

¹Ma. Cristina Sánchez Martínez, ¹Rodolfo Perea Cantero, ¹José Luis Sánchez Ríos, ¹Marcos Aguilar Venegas e ¹Ivonne Barrera Jiménez. ¹Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco. Calzada del Hueso 1100. Col. Villa Quietud, Coyoacán. CP 06449. México, D. F. México.

yamismet@gmail.com; csanchez@correo.xoc.uam.mx; jaguilar@correo.xoc.uam.mx; pereacan@gmail.com; jlsrios@correo.xoc.uam.mx

Enseñar a los estudiantes a aprender adecuada y constantemente en el Internet es una prioridad necesaria ante lo evidente. En este trabajo la intención es desarrollar competencias para un uso integrado de herramientas informáticas e interactuar con la información en distintos soportes y medios en los que se encuentra. Una forma de lograrlo es a través de la reflexión del PLEs, antes y después de un curso. Los resultados exhiben satisfacción ante la tarea realizada, la mayoría reflexionó sobre las fuentes de información, herramientas digitales y la red de aprendizaje. La experiencia es gratificante, los estudiantes muestran asombro y complacencia ante los avances logrados, las competencias adquiridas, además de evaluar su desempeño. Se recomienda ampliamente.

Introducción

Las universidades enfrentan retos que necesariamente implican cambios ante una sociedad creciente donde la garantía es el cambio, el cambio que obedecen diversos factores como los socioeconómicos, diversas posturas científicas o pedagógicas. Aunados a la presión que ejerce la era del conocimiento, el avance innegable de las Tecnologías de Información y Comunicaciones (TIC), con una sociedad más exigente con diversas necesidades y desafíos, a los que las universidades deben responder. En este tenor, en este trabajo se expone la gestión del autoaprendizaje en un Entorno Personal de Aprendizaje PLE (por sus siglas en inglés *Personal Learning Environment*) por los alumnos de reciente ingreso a la universidad. Esta gestión se facilita, según Adell, J. y Castañeda, L. (2010), por la proliferación de las herramientas de fácil acceso y publicación de la Web 2.0, y las herramientas de intercambio –el llamado software social–, ha permitido a las personas decidir otras vías para reflexionar sobre su propio proceso de acceso a la información, sobre su modelo de construcción del conocimiento, para conocer información de otros y aproximarse a la información ya “manufacturada” por otros, y para compartir incluso su proceso de construcción del conocimiento con otros. La intención concreta es enseñar a los estudiantes a aprender adecuada y constantemente en el Internet por medio de la gestión, construcción y actualización de su PLE, para un desarrollo integral, autónomo y crítico en el ámbito académico, profesional y personal.

Las definiciones son múltiples y variadas, entre ellas: conjunto de herramientas, fuentes de información, conexiones y actividades que cada persona utiliza de forma asidua para aprender. Es decir, el PLE Se configura por los procesos, las experiencias y estrategias que el aprendiz puede –y debe– poner en marcha para aprender y, en las actuales condiciones sociales y culturales, está determinado por las posibilidades que las tecnologías ofrecen.

Enumeramos algunas características de los PLEs siguiendo la línea de pensamiento como propuesta pedagógica sobre como aprenden las personas con tecnología, respaldada por diversos autores, como Attwell en 2007, entre otros: 1. Es un ejercicio personal, cada alumno se fija sus propios objetivos de aprendizaje. 2. No es transferible. 3. Es educación informal, por lo tanto, no hay evaluaciones

ni títulos; no hay una estructura formal. 4. Es dinámico, en constante actualización y evolución. No sólo en la selección de sus objetivos, contenidos y tareas; sino también incorporando y desechando fuentes de información, herramientas y redes. 5. Integra además de la educación formal, la educación informal, la que se adquiere fuera de las paredes del aula, presencial o virtual; las nuevas experiencias que nos acercan las

herramientas tecnológicas actuales, especialmente las aplicaciones y servicios de la Web 2.0, y los procesos emergentes –individuales y sobre todo los colectivos- de la red. Explora la posibilidad que nos brinda Internet para disponer de un conjunto de herramientas y recursos gratuitos para compartir y aprender a través de ellos

Objetivo

Contrastar el aprendizaje en Internet antes y después de un curso.

Procedimiento

La estrategia consiste en solicitar el PLE al inicio del curso (antes) y al finalizarlo (después). Se establece un contrato (de aprendizaje) pedagógico, García-Bacete (2005), con los estudiantes de investigar lo relativo a un PLE. Las aclaraciones y dudas se discuten y resuelvan en el aula. Los participantes son estudiantes del módulo Procesos Celulares Fundamentales, primer módulo de las carreras que se imparten en la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la UAM-X, con edades entre 17-21 años. Las actividades realizadas en este trabajo estuvieron basadas en los contenidos académicos del módulo antes citado. Este PLE inicial (antes) se colecta por correo electrónico, los cuales generan observaciones por parte de los profesores.

El siguiente paso, al terminar el curso, elaboran otro PLE final (después), con el propósito de que cada alumno pueda comparar su antes y después, y, puedan tener elementos que permitan emitir observaciones, reflexiones, comentarios o conclusiones. El análisis de los PLEs es descriptivo longitudinal, a las siguiente variables: a) *Donde y como acceden a la información*, b) *Donde y con qué modifican la información* y c) *Donde y con quien se relacionan con otros para compartir la información*. En otras palabras: la calidad de la información, como la procesan y con quien la comparten. En cuanto a los comentarios se decidió respetar la redacción final de los alumnos.

Resultados.- Se muestran algunos PLEs, incluyendo los comentarios. Se respetó la escritura original de los alumnos.

Figura 1. Alumno 1 antes



Figura 2. Alumno 1 después



“Antes del módulo de Procesos mi Entorno Personal de Aprendizaje era más limitado en el apartado de Acceso a la información, porque para obtener información académica sólo utilizaba Google como buscador y fuentes como Wikipedia, Scribd y blogs con información de poca calidad. Durante éste trimestre fui ampliando las herramientas electrónicas agregando páginas como TED y Educatina, o formatos digitales RSS. Sin duda el mejor descubrimiento fue la Biblioteca Digital de la UAM y aprender a utilizar bases de datos, porque se puede encontrar información científica confiable. También aprendí a usar diferentes programas para transformar la información, como los mapas conceptuales en CMapsTools o EndNote para las referencias bibliográficas, otra herramienta es Wix, la encontré por mi cuenta y sirve para realizar portafolios y páginas web. Mi PLE se ha ampliado y considero que ha mejorado mucho en cuestión de calidad. Le agradezco a la profesora por motivarnos u obligarnos a utilizar estos softwares, bases de datos y otras herramientas porque ahora tengo un panorama más amplio para el trabajo académico.”

Figura 3. Alumno 2 antes y después



“He logrado comprender la utilidad que tiene el que emplee estas herramientas para lograr un mejor aprendizaje pues la gran cantidad de información existente en la red requiere de un buen criterio por mi parte como un usuario. Antes de cursar este trimestre tenía un pobre conocimiento y uso de las herramientas de la web, empleaba lo más básico y simple que pudiera encontrar, de esta manera no había construido algún contenido que me fuera de utilidad verdaderamente.

Es así como considero que en estos meses que tuve de procesos celulares me fueron de gran utilidad por que llegué a emplear herramientas que me facilitaron en gran medida la construcción de mi conocimiento en forma de mapas conceptuales, diagramas, esquemas, etc.

Había programas que me facilitaron organizar de mejor manera mi información y la elaboración de contenidos que posiblemente mas adelante podrán serme de gran utilidad.

--sin afán de escusarme se me hacía tedioso el trabajar con las tics pero en verdad es que en mi caso el uso de computadoras y herramientas web era muy limitado, apenas en bachillerato empecé a utilizarlas, pues no tenía acceso a estas tecnologías es decir apenas me estoy familiarizando con ellas.—

Yadira Velasco Velasco. Trimestre /invierno 2016

Discusión y Conclusiones

La comparación por parte de los estudiantes fue muy interesante porque la totalidad identificó los puntos centrales y detectó cambios, todos positivos, y reflejaron aquellas cosas que hicieron parte de su proceso de aprendizaje. Se mostraron complacidos por sus nuevas fuentes de información y las herramientas descubiertas en el después.

La observación más favorecida en un 90% es sobre *dónde y cómo acceden a la información*, y la reflexión es que mejoraron la calidad de sus fuentes. Sobresalieron como fuentes confiables la Biblioteca Digital de la UAM, y otras plataformas como EBSCO, Scielo, National Library of Medicine, Library of Congress. Aunado al periódico, nacionales y extranjeros, las plataformas TED, y EDUCATINA, además de Google Académico. En cuanto a sustituciones de sus fuentes en el antes, Google, Rincón del vago y Wikipedia confiesan que los mantendrán secretamente y públicamente lo sustituyen, con sus nuevas fuentes. Las herramientas de acceso las más llamativas: RSS, EndNote, Koshland Science Museum y CodiGenetic. Las

fuentes y herramientas que se mantienen en el antes y después: YouTube, Google, la serie ofimática de Microsoft Office, Skype, Facebook y correos electrónicos. Todas las herramientas son de libre acceso, a excepción de EndNote, (aparece en después) porque es un servicio gratuito proporcionado a la comunidad académica por la UAM. Referente al dónde y con qué modifican la información, se mostraron entusiastas con el descubrimiento de nuevas herramientas. Sobresalen CmapTools, Prezi, SkyDrive, para la totalidad del grupo. Para los menos, 20%, utilizaron: Symbaloo, Wix, GeoGebra y GoConqr.

En cuanto al *dónde* y *con quien se relacionan con otros*, presentaron menos entusiasmo. No se detectaron cambios llamativos, sólo agregaron como novedad el Blog, Google Drive y Skydrive.

La experiencia resultó productiva y satisfactoria, relataron las competencias adquiridas. Vale la pena cerrar con la siguiente cita:

“Damos forma a las herramientas y después son las herramientas la que nos dan forma a nosotros”
Marshall McLuhan

Bibliografía

Adell, J. y Castañeda, L. (2010). *Los entornos Personales de Aprendizaje PLEs): una nueva manera de entender el aprendizaje*” En Roig Villa, R. & Fiorucci, M. (Eds.). *Claves para la investigación en innovación y calidad educativas. La integración de las tecnologías de la Información y Comunicación y la Interculturalidad en las aulas. Stumenti di ricerca per l'innovazioni e la qualità in ambito educativo. La Technologie dell'informazione e della Comunicaciones e l'interculturalità nella scuola*. Roma, Italia: Alcoy, Marfil-Roma TRE Università degli studi.

Attwell, G. (2007). *Personal Learning Environments. The future of e-learning?* eLearning Papers Vol 2, Nº 1, January. Recuperado de www.elearningpapers.eu

Attwel, G. (2013). ¿Dónde vamos con los Entornos Personales de Aprendizaje? En L. Castañeda y J. Adell (Eds.), *Entornos Personales de Aprendizaje: Claves para el ecosistema educativo en red* (pp. 189-192). Alcoy: Marfil.

Attwell, G., Castañeda, L. y Buchem, I. (en prensa). *Guest Editorial Preface: Special Issue from the Personal Learning Environments 2011 Conference*. International Journal of Virtual and Personal Learning Environments (IJVPLE).

Casquero, O., Portillo, J.; Ovelar, R., Romo, J. y Benito, M. (2008). iGoogle and gadgets as a platform for integrating institutional and external services. En Wild, F., Kalz, M. y Palmér, M. M. *Proceeding of the First International Workshop on Mashup Personal Learning Environments (MUPPLE08)*, Maastrich, The Netherlands, September 17, 2008.

Casquero, O., Portillo, J., Ovelar, R., Benito, M., y Romo, J. (2010). ¿PLE Network: an integrated eLearning 2.0 architecture from University's perspective. En *Interactive Learning Environments*, 18 (3), (pp. 293-308)

Elaboración de material didáctico en formato digital interactivo, Técnicas físicas y químicas para la identificación de compuestos orgánicos

Blanca Miriam Granados Acosta, Victoria Oralia Hernández Palacios, María del Rocío Ramírez Salgado, Graciela Martínez Cruz, Antonio García Osornio, Verónica Piña Morales. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Av. Primero de mayo s/n, Col. Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli Estado de México 54740. vhpalacios@unam.mx, granados.miriam@gmail.com

El material didáctico que se presenta muestra el desarrollo llevado a cabo por un grupo multidisciplinar de profesores de Ciencias Químicas y de Diseño y Comunicación Visual, el cual consiste en un manual que muestra seis técnicas para la identificación presuntiva de compuestos orgánicos, en formato digital interactivo. Se aloja en la Red Universitaria de Aprendizaje (RUA) con formato multidescarga y de libre acceso, con una presentación original y armónica que ya es de consulta.

Proyecto realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE205917.

Introducción.

Se presenta un material didáctico, elaborado multidisciplinariamente, por profesores del área de Ciencias Químicas y de Diseño y Comunicación Visual en formato digital interactivo multidescarga, con ligas a un video y archivos de apoyo. Consta de seis técnicas para realizar experimentalmente la identificación presuntiva de compuestos orgánicos. El material didáctico se aloja en la Red Universitaria de Aprendizaje (RUA) y es de libre acceso, cumpliendo con los requisitos de la misma y evaluado por cuatro profesores expertos.

Exposición

Las técnicas físicas y químicas que se presentan son: determinación de punto de fusión, índice de refracción, punto de ebullición, densidad de líquidos, comportamiento de solubilidad y análisis elemental. Cada una puede realizarse independientemente por lo que se presentan en archivos individuales y además se integran en un Manual.

La información obtenida de cada prueba permite realizar inferencias para la identificación presuntiva de un compuesto orgánico.

El formato de cada técnica consiste en: introducción, materiales y reactivos, métodos de determinación, donde además se describen los equipos, el procedimiento experimental y el montaje de los mismos. Los métodos que se propone son a nivel semi y microescala, impactando en menores gastos de reactivos y generación de residuos para contribuir al cuidado del medio ambiente.

Materiales y métodos

El desarrollo del trabajo, se realiza con base en el siguiente método y se interactúa en forma multidisciplinaria de acuerdo a las áreas mencionadas:

Área de Química

- Búsqueda de información
- Selección y adaptación de las técnicas a nivel semi y microescala
- Desarrollo de las técnicas experimentalmente en el laboratorio
- Resultados y su análisis e interpretación

- Captura de la información en formato Word

Área de Diseño e integración con la de Química

- Registro fotográfico de equipos y procesos en tiempo real
- Creación de un concepto editorial
- Edición del material fotográfico
- Elección de una paleta de color
- Elección de una fuente tipográfica de edición
- Elaboración de un video en tiempo real
- Inserción de vínculos al texto
- Diseño de doble página
- Edición
- Compaginación

Alojamiento en la RUA

- Compatibilidad de archivos y descarga inmediata
- Envío a la RUA de cada una de las seis técnicas y del Manual integrado
- Evaluación del material, de acuerdo a los criterios de la RUA por cuatro profesores expertos
- Pruebas de descarga y correcciones finales

Discusión de resultados

Este material didáctico se desarrolló en apoyo a las asignaturas de Química Experimental Aplicada del 8° semestre de la carrera de Química y de Proyectos Experimentales Multidisciplinarios de 7° semestre de la carrera de Química Industrial de la FES Cuautitlán con apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, a través de un Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (DGAPA-PAPIME con registro PE205917).

El manual es una herramienta de referencia para los alumnos que pueden consultar aspectos experimentales de las técnicas presentadas para facilitar el trabajo.

Desde el punto de vista del diseño editorial, se trabaja con un diseño de página y tipografía óptimo para la lectura y cada técnica está diferenciada con un color.

Las URL del material didáctico se presentan a continuación, cada una corresponde a una técnica y la última al Manual Integrado.

<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/21513/determinacion-del-punto-de-fusion-de-compuestos-organicos>

<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/70589/determinacion-del-indice-de-refraccion-de-liquidos>

<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/70785/determinacion-del-punto-de-ebullicion-de-sustancias-organicas>

<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/71099/determinacion-de-la-densidad-de-liquidos>

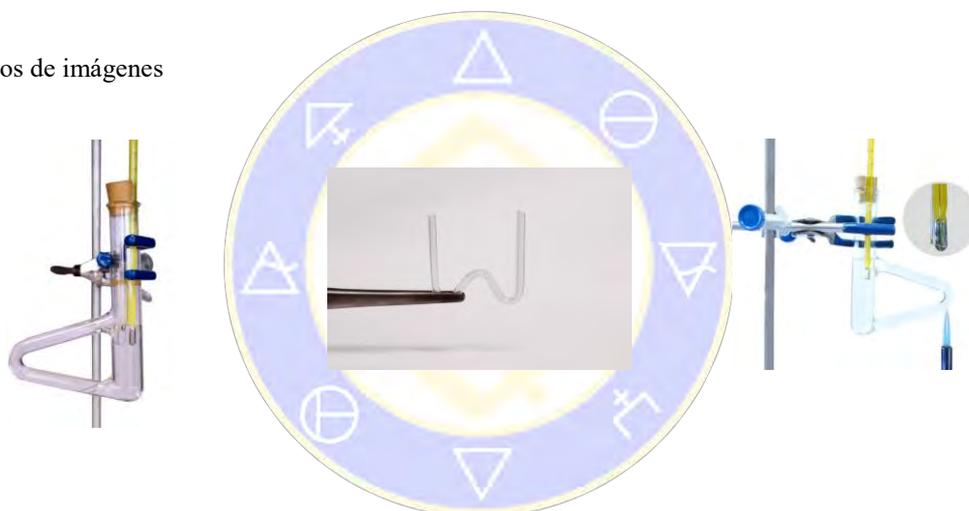
<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/71897/comportamiento-de-solubilidad-de-compuestos-organicos>

<https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/72378/analisis-elemental-de-compuestos-organicos>

Manual Integrado: <https://www.rua.unam.mx/portal/Descargas/index/75860>

El material realizado conjuga el trabajo docente entre académicos y alumnos de las áreas de Ciencias Químicas y Diseño y Comunicación Visual, fomentando entre los estudiantes la profesionalización y entre docentes la multidisciplinaria que caracteriza a la Facultad.

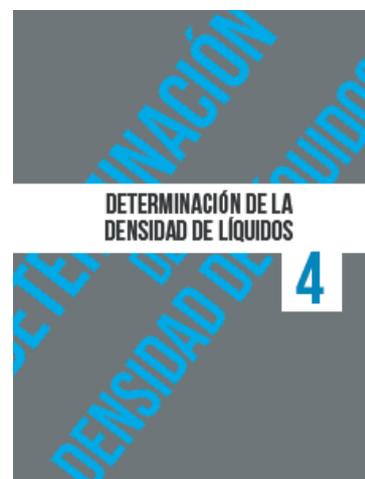
Ejemplos de imágenes



Ejemplo de tabla

TABLA 4						
DATOS EXPERIMENTALES DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN PARA ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS						
COMPUESTO	ENSAYO 1 η_D^{20}	ENSAYO 2 η_D^{20}	ENSAYO 3 η_D^{20}	PROMEDIO η_D^{20}	DESV. ESTÁNDAR	η_D^{20} REPORTADO
Acetonitrilo	1.3390	1.3400	1.3393	1.3394	0.000510	1.3440
Butanol	1.3995	1.3988	1.3990	1.3991	0.000361	1.3993
Metanol	1.3281	1.3283	1.3283	1.3282	0.000115	1.3280
Hexano	1.3752	1.3749	1.3745	1.3749	0.000351	1.3748
Acetona	1.3589	1.3590	1.3590	1.3590	0.000351	1.3591

Ejemplo de portadilla



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Conclusiones

- Ventaja de un trabajo multidisciplinar: presentación original y armónica, apta para su consulta y lectura favorables, con calidad editorial.
- Presentación y subida a la red de un material digital de vanguardia, con tecnología que permite la multidescarga.
- Enseñanza aprendizaje que empata con los códigos usados por las nuevas generaciones.
- El trabajo multidisciplinario entre profesores y alumnos de diferentes áreas de conocimiento permite una cooperación y retroalimentación positiva en la creación y presentación de materiales de consulta haciéndolos accesibles, útiles y atractivos.
- El impacto de los materiales, en cuanto a la consulta, se estima que beneficiará directamente a una población de alumnos de las carreras de Química y Química Industrial que corresponde a una matrícula promedio de 60 alumnos a partir del semestre 2019-1.

Bibliografía

- Eaton, D. C. (1989). *Laboratory investigations in organic chemistry*. United States of America: McGraw-Hill
- Haslam, A., Baines, P. (2002). *Tipografía: Función, forma y Diseño*. Barcelona: Gustavo Gili.
- Olmo, B. G. (2015). *Ensayos físicoquímicos*. Madrid: Síntesis
- Küpper, H (1992). *Fundamentos de la Teoría de los Colores*. México: Gustavo Gili.
- Samara, T (2004). *Diseñar con y sin retícula*. Barcelona, España: Gustavo Gili.
- Shriner, R. L. (2013). *Identificación sistemática de compuestos orgánicos*. (2ª ed.). México: Limusa Wiley

Agradecimientos

Proyecto realizado con el apoyo del programa UNAM-DGAPA-PAPIME PE205917.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efectividad de la química experimental sustentable en el aprovechamiento escolar

¹Jacqueline Rebollo Paz, & ²Margarita Clarisaila Crisostomo Reyes. Academia de Química, ¹CECyT 10 -IPN.Av. José Loreto Favela s/n y Av. 508. CD MX., jacquel_reb@yahoo.com, ²CECyT 8 Av. de las Granjas, Col. Jardín Azpeitia CD MX.

Introducción

La Química es una ciencia que no basta con solo leer y comprender algunos temas, esta asignatura tiene que ser comprobada en forma experimental y para ello existe una diversidad de experimentos implementados y otros por innovar para explicar los fenómenos que se dan en esta ciencia.

La investigación, desarrollo y productos derivados de la Química, no deben de estar separados de la responsabilidad que tiene con la sociedad y el medio ambiente. Según el código de conducta de la American Chemical Society, “Los químicos tienen como responsabilidad profesional servir al interés público, al bienestar y al avance del conocimiento científico”, “Los químicos deben de preocuparse de la salud y el bienestar de sus compañeros, consumidores y la comunidad.”, “Los químicos deben de comprender y anticiparse a las consecuencias medioambientales de su trabajo”, “Los químicos tienen la responsabilidad de evitar la contaminación y de proteger el medioambiente”.

Dentro de la investigación en educación constituye una importante área enfocar a mejorar y reducir desechos contaminantes en los procesos actuales en la experimentación de las ciencias naturales como la Química. La Química Verde o Sustentable está basada sobre 12 principios (S. V. Dzyuba, 2009) que están diseñados para prevenir y reducir desechos y peligros asociados en la producción de químicos y cualquier mejora de los procesos ya existentes.

Metodología

De varios compendios, libros y artículos se realizó una revisión y se seleccionó las prácticas que más se adecuaron al plan y programa de estudios de Química II del C. E. C. y T No 8. Entre las prácticas seleccionadas (ver Tabla I) se realizó una investigación y revisión tanto de equipo como materiales a emplear. Se modificaron reactivos, cantidades, y equipo de laboratorio; ya que no se contaba con reactivos y material suficiente o adecuado. Estas mejoras se siguen investigando, tanto para el mismo curso de Química II como para la posible implementación a Química I, Química III y Química IV.

Tabla I. Prácticas Modificadas

Practica anterior	Observaciones	Practica propuesta o modificada	Observaciones
Balance redox	Reacciones en tubo de ensayo con reactivos variados en donde uno de ellos es plomo.	Manganeso como metal cambiante	Reacciones de reducción para el $KMnO_4$ con tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$. Utilizando soluciones muy diluidas y pequeñas cantidades (gotas)

Unidades químicas	Se pesan sustancias como C, $K_2Cr_2O_7$, NaCl, Zn, Agua	Unidades químicas. <u>Limpiador de pisos</u>	Se elabora limpiador de pisos utilizando medidas de mol, atomo-gr, molecula-gr y numero de partículas.
Estequiometria I	Reacción de Fe y S con calor, la desventaja es que hay emisiones de SO_2 con el azufre que hay en exceso, ya que es uno de los cálculos que se debe de hacer por la diferencia de peso al inicio y al final de la reacción.	Estequiometria I. Precipitación de sales	Reacción de Carbonato de sodio y Cloruro de calcio en distintas proporciones.
Estequiometria II. Reactivo limitante y rendimiento	Oxidación total del $KClO_3$ y analizando el volumen de O_2 generado, se calcula rendimiento	Estequiometria II. Reactivo limitante y Rendimiento	Reacción de bicarbonato de sodio con Acido acético y por diferencia de peso se calcula la cantidad de CO_2 producido

Seguimiento:

1. Revisión del programa de la unidad de aprendizaje de Química II por competencia.
2. Identificación de los elementos de competencia que lo integran.
3. Identificación de las actividades de aprendizaje y las actividades de enseñanza por cada elemento de competencia.
4. Revisión de las prácticas existentes que se venían realizando desde hace 25 años.
5. Investigación documental y vía internet para elaborar experimentos que incluyan los principios de química verde y en microescala, para poder reestructurar el instructivo de prácticas.
6. Elaboración de las prácticas de laboratorio que contemplen las competencias.
7. Valoración y aprobación del instructivo de prácticas modificado, por parte de los profesores que integran la academia de Química.
8. Puesta en prueba con los estudiantes durante los semestres Enero-Junio/2010, Enero-Junio/2011 y Enero-Junio/2012.
9. Análisis comparativo del aprovechamiento y promedio obtenidos de las prácticas rediseñadas con las que se desarrollaron en los semestres Enero-Junio/2007, Enero-Junio/2008 y Enero-Junio/2009

Resultados y discusión

El instructivo de prácticas de Química II se modificó en el año 2010, en la Tabla I se presentan resultados de los promedios de calificación que obtuvieron los alumnos, en dicha tabla se observa que tanto en el año

2010 como en el 2011 la tendencia tanto del promedio de calificación (Figura I), como el del aprovechamiento (Figura II) iba en aumento, en comparación con los años anteriores (2009, 2008 y 2007), donde las prácticas que se realizaban eran las tradicionales; sin embargo hubo un repentino descenso para el año 2012, cabe mencionar que algunos maestros que se encontraban con licencia y otros más que no han puesto de su parte para la aceptación de estas modificaciones, son los que han bajado el nivel de aprovechamiento que se venía observando desde el 2010 y 2011. Es importante mencionar que se realizó el análisis comparativo del aprovechamiento de los alumnos en la realización de las prácticas desde el año 2010, con la finalidad de conocer que tan efectivos habían resultado de las prácticas diseñadas bajo el concepto de química experimental sustentable, con respecto a las prácticas tradicionales que se vienen desarrollando en el Instituto Politécnico Nacional, comprobando que efectivamente se tuvieron mejores resultados en cuanto al aprovechamiento de los alumnos, debido a que este tipo de prácticas les parecieron mucho más creativas e interesantes, por otro lado y en relación a los desechos estos fueron en mucho menor cantidad, además de no ser tan contaminantes.

Tabla I. Promedio de calificación para las prácticas propuestas.

PRÁCTICA	AÑO					
	2007	2008	2009	2010	2011	2012
REDOX	6.5	7.15	6.4	8.3	9.2	8.8
UNIDADES QUÍMICAS	6.47	7	7.2	9.5	9.7	9.3
ESTEQUIOMETRÍA I	6.8	6.4	7.3	8.8	8.7	8.3
ESTEQUIOMETRÍA II	6.2	6.1	6.5	7.9	8.2	9.1

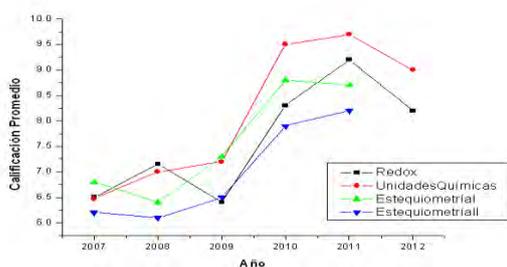


Figura I. Promedio de calificaciones en las prácticas modificadas

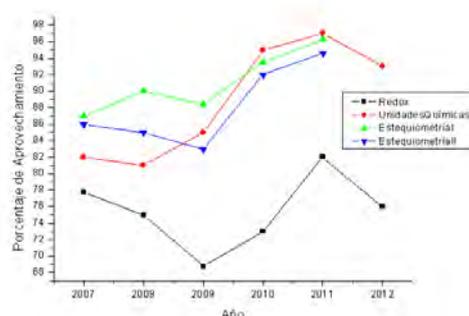


Figura II. Porcentaje de aprovechamiento en las prácticas

modificadas

Conclusiones

Las nuevas tecnologías, las nuevas reformas en la educación y las estrategias de enseñanza deben de ir a la par con la actualización de la planta docente, con la finalidad de que las prácticas que se realizan en el

laboratorio se puedan ir modificando y actualizando en función de los planes, programas de estudio y propuestas de prácticas experimentales, para que estas sean aceptadas por los docentes y exista la retroalimentación para la mejora continua de la educación en las ciencias naturales. Ahora bien para poder hacer un seguimiento a estas prácticas propuestas, es importante mencionar que lo primero que se tiene que elaborar son las rúbricas y guías de observación, con la finalidad de que todos los maestros apliquen el mismo criterio para evaluar al estudiante en las sesiones de laboratorio y con esto poder realizar nuevamente una reevaluación de las prácticas modificadas con un enfoque sustentable. Los cambios que se realizaron en las prácticas hacia una química sustentable, repercutieron favorablemente en el aprovechamiento escolar de los estudiantes, elevando de forma considerable su calificación.

Referencias

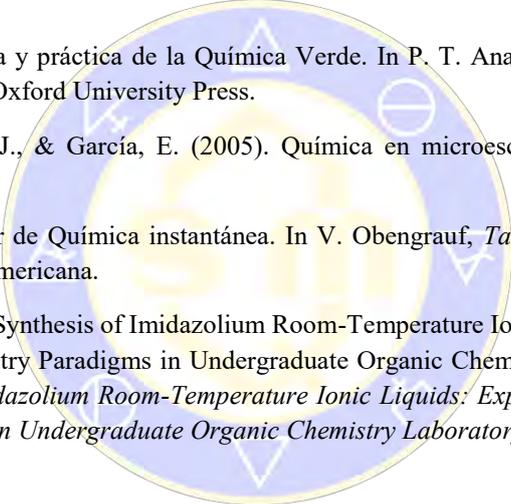
Chang, R. (1999). Chemistry. In R. Chang, *Chemistry*. Boston, Massachusetts, EE.UU: WBC/McGraw-Hill.

Anastas, P. T. (1998). Teoría y práctica de la Química Verde. In P. T. Anastas, *Teoría y práctica de la Química Verde*. New York: Oxford University Press.

Ibargüengoitia, M., Ibañez, J., & García, E. (2005). Química en microescala 1. México: Universidad Iberoamericana.

Obengrauf, V. (2002). Taller de Química instantánea. In V. Obengrauf, *Taller de Química instantánea*. México : Universidad Iberoamericana.

S. V. Dzyuba, K. D. (2009). Synthesis of Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids: Exploring Green Chemistry and Click Chemistry Paradigms in Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. In K. D. S. V. Dzyuba, *Synthesis of Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids: Exploring Green Chemistry and Click Chemistry Paradigms in Undergraduate Organic Chemistry Laboratory*. (pp. 1-23).



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Enseñanza de Ciencias Experimentales para Estudiantes con Discapacidad Visual

(Teaching Experimental Sciences to Visually Impaired Students)

Jorge G. Ibáñez Cornejo,¹ Martha Elena Ibargüengoitia Cervantes,¹ Elizabeth García Pintor,¹ Carolina López Suero,¹ Cristina Reynaga Peña,² Rodolfo Estrada Guerrero.³

¹Universidad Iberoamericana. Depto. de Ing. Química, Industrial y de Alimentos. Prol. Reforma 880, Del. Alvaro Obregón, 01219 Ciudad de México. ²Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Escuela de Humanidades. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, 64849 Monterrey, N.L. ³Universidad Iberoamericana. Depto. de Física y Matemáticas. Prol. Reforma 880, Del. Alvaro Obregón, 01219 Ciudad de México. Email: jorge.ibanez@ibero.mx

En México hay más de 7 millones de personas con discapacidad, en las cuales la discapacidad visual (DV, que incluye a ciegos y a débiles visuales) es la segunda más frecuente.¹ Hemos trabajado en acercar a personas con DV (PDV), con escolaridad aproximada de primaria terminada-secundaria en curso, al entendimiento, apropiación y disfrute de las ciencias experimentales básicas (principalmente química, física y biología) mediante el diseño, puesta a punto, y ejecución de experimentos de laboratorio en donde ellos los realicen personalmente, a diferencia de la mayoría de otros contextos en donde los limitan a ser meros “participantes” estáticos. Esto último genera barreras actitudinales tanto de los estudiantes como de sus instructores.² Es necesario estimular una transformación gradual de las prácticas educativas hacia la creación de significados y deseos de cambio en un espíritu de solidaridad y acción social inclusiva.³ Otra preocupación constante y válida es la de la seguridad de los experimentadores, y se han propuesto varias soluciones.^{4,5} Por ejemplo, nosotros desarrollamos una cubierta de madera para proteger al estudiante de posibles quemaduras al utilizar parrillas de calentamiento en el laboratorio de química.

Varios de los experimentos desarrollados han sido diseñados con fundamentos didácticos indagatorios, teniendo como prioridad los aspectos de seguridad y de solidez de los principios científicos involucrados. En lo que respecta por ejemplo a la química, el gran reto es la transducción de las señales típicamente visuales a otras que sean manejables por una PDV,⁶⁻¹¹ principalmente señales: a) auditivas, b) olfativas, c) otras sensoriales (e.g., vibratorias, y cambios de temperatura o volumen), o d) multisensoriales.^{12,13} Aunque se han publicado varias ideas para resolver esta situación, algunas no son fácilmente accesibles para instituciones de países insuficientemente desarrollados.^{14,15}

En el caso de transducción a señales auditivas, casos típicos incluyen termómetros, balanzas y otros equipos parlantes^{5-7,16} así como equipos operados por voz.^{8,12-14,17-20} Otro ejemplo clásico es el de la detección de conductividad en una solución acuosa. En la literatura se han reportado por ejemplo titulaciones utilizando esta idea. Un caso práctico es la titulación del ácido tricloroacético con NaOH.²¹ En el punto de equivalencia hay una aguda discontinuidad en conductividad, lo que permite su detección de manera auditiva. Nosotros hemos adaptado un zumbador de bajo costo (p. ej., buzzer de 3.8 kHz o un minibuzzer de 4 kHz, de 1.5 a 16 VDC, ambos con señal de tono constante de 72 Db, marca Steren) para completar un circuito muy básico como el que se muestra en la Figura 1. Las conexiones se realizan a través de cables con caimanos de 4.3 cm, que resisten hasta 5 A. El costo total es de aproximadamente USD\$8, siendo la pila de 9 V el componente de mayor costo. Los electrodos que se sumergen pueden ser de cualquier metal u otro conductor que sea razonablemente resistente a la solución que se pretenda usar. (Por ejemplo, si se usan soluciones ácidas no es buena idea emplear electrodos de hierro o de cinc; lo mismo si se usan soluciones básicas, no se deben de usar electrodos de aluminio). A fin de no dañar al zumbador se usa una resistencia, ya sea una tradicional fija (e.g., de 10 kOhms) o un potenciómetro de carbón con interruptor - por ejemplo de 50 kOhms, lo que permite variar la intensidad del ruido producido (ver la Figura 1).

Presentaremos algunas otras ideas desarrolladas teniendo como referencia el programa para educación media de la Secretaría de Educación Pública.

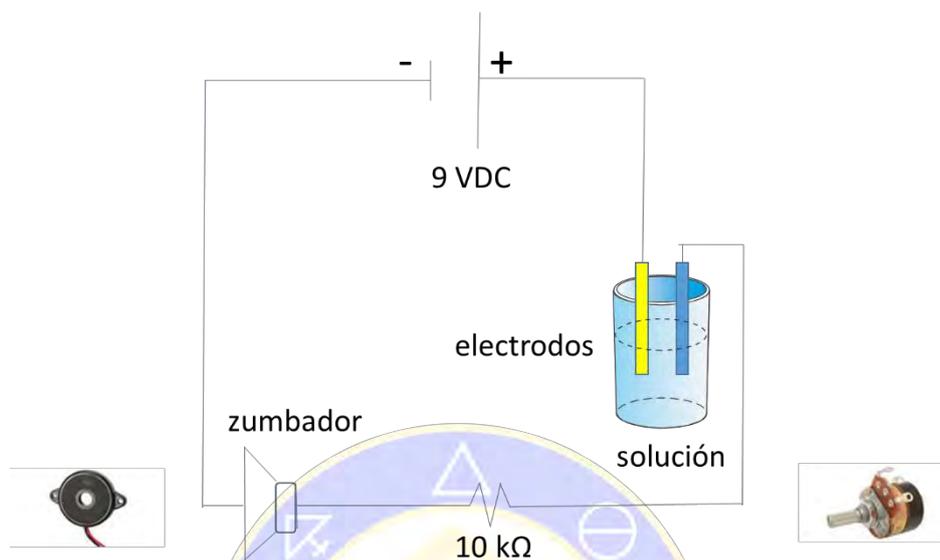


Figura 1. Circuito para la detección de la conductividad de una solución.

Referencias

La discapacidad en México, datos al 2014. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). México, 2016.

http://conadis.gob.mx/gob.mx/transparencia/transparencia_focalizada/La_Discapacidad_en_Mexico_datos_2014.pdf (Fecha de acceso: 17 de Mayo de 2018).

Crosby, G. A. Teaching chemistry to the physically handicapped: Attitudinal barriers for the physically handicapped. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 205.

Reynaga-Peña, C. G.; Sandoval-Ríos, M.; Torres-Frías, J.; López-Suero, C.; Lozano Garza, A.; Dessens Félix, M.; González Maitland, M.; Ibanez, J. G. Creating a dialogic environment for transformative science teaching practices towards inclusion. *J. Educ. Teach.* **2018**, *44*, 44.

Tombaugh, D. Chemistry and the visually impaired: Available teaching aids. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 222.

Swanson, A. B.; Steere, N. V. Safety considerations for physically handicapped individuals in the chemistry laboratory. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 234.

Supalo, C. Techniques to enhance instructors' teaching effectiveness with chemistry students who are blind or visually impaired. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1513.

Lagowski, J. J. Chemistry and the disabled student. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 203.

Smith, D. Teaching aids for visually handicapped students in introductory chemistry courses. *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 226.

Neppel, K.; Oliver-Hoyo, M. T.; Queen, C.; Reed, N. A closer look at acid-base olfactory titrations. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 607.

Wood, J. T.; Eddy, R. M. Olfactory titration. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 257.

Bromfield-Lee, D. C.; Oliver-Hoyo, M. T. An esterification kinetics experiment that relies on the sense of smell. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 82.

Supalo, C. A.; Mallouk, T. E.; Rankel, L. A.; Wohlers, D. Multisensory learning experiences for students who are blind or low vision in the chemistry and science laboratories. Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, United States, March 22-26, 20.

Pokras, S. M.; Dwyer, D.; Bunak, N. W.; Endler, H. L.; Supalo, C. A.; Mallouk, T. E. Teacher training workshop in multisensory chemistry experiments for students with special needs. Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 17-21, 2008, CHED-188.

Miner, D. L.; Nieman, R.; Swanson, A. B.; Woods, M., Carpenter, K., Eds. *Teaching Chemistry to Students with Disabilities: A Manual for High Schools, Colleges, and Graduate Programs*. 4th. ed. ACS Committee on Chemists with Disabilities. The American Chemical Society: Washington, 2001.

Anderson, J. L. Chemical instrumentation for the visually handicapped. *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 871.

Supalo, C. A.; Grutsch, J. L.; Bodner, G. M. Incorporation of the talking Labquest with organic chemistry lab curriculum for students with visual impairments. Abstracts of Papers, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, United States, March 25-March 29, 2012, CHED-1530.

Morrison, R. C.; Lunney, D.; Terry, R. J.; Hassell, J.; Boswood, G. Voice-operated microcomputer-based laboratory data acquisition system to aid handicapped students in chemistry laboratories. *J. Chem. Info. Comp. Sci.* **1984**, *24*, 271.

Wohlers, D.; Michael, J. Teaching chemistry to a blind student in a liberal arts chemistry laboratory course using Vernier software and probes. Abstracts of Papers, 238th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 16-20, 2009, CHED-044.

Supalo, C. A.; Mallouk, T. E.; Amorosi, C.; Lanouette, J.; Wohlers, H. D.; McEnnis, K. Using adaptive tools and techniques to teach a class of students who are blind or low-vision. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 587.

Hernandez, K.; Wohlers, H. D.; Supalo, C. A.; Mallouk, T. E. Manipulation and modifications of high school and general chemistry experiments for blind and low-vision students. Abstracts, 42nd Midwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Kansas City, MO, United States, November 7-10 2007, GENERAL-119.

Hiemenz, P. C.; Pfeiffer, E. A general chemistry experiment for the blind. *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 263.

Formación de compuestos oxidantes por simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte

José de la Rosa Canales, Pável Ulianov Martínez Pabello, Xavier Walls Pérez y Rafael Navarro- González.

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Tel. 56-22-46-60 ext. 2279. delarosa@nucleares.unam.mx.

Introducción

Se presenta una práctica de laboratorio para la materia denominada “Búsqueda de Vida en Marte” la cual se imparte para la licenciatura de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Con esta experiencia los alumnos aprenderán a sintetizar compuestos oxidantes por medio de la simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte. El fenómeno atmosférico de un impacto de asteroide es simulado en el laboratorio por un plasma inducido por un láser (PIL) generado al enfocar un haz energético pulsado de infrarrojo. Los compuestos generados son analizados por medio de la técnica TGA/DSC-EM (termogravimetría/calorimetría diferencial de barrido-espectrometría de masas). La implementación de la práctica se va a llevar a cabo a partir del semestre 2019-01.

Agradecimientos

Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Introducción

Desde la llegada de la misión Vikingo en 1976, la existencia de compuestos oxidantes en la superficie de Marte y su contribución para destruir la materia orgánica en la superficie del planeta (Navarro-González *et al.*, 2010), han sido de gran interés para los grupos de científicos que intentan obtener pistas acerca de la posible existencia de vida pasada o presente. Durante más de 30 años se propuso la existencia de peróxido de hidrógeno como principal oxidante en el suelo marciano (Atreya *et al.*, 2006, Delory *et al.*, 2006), no fue sino hasta el 2008 cuando la sonda Fénix, descubrió las sales de perclorato en el ártico marciano a una concentración del 0.4% en peso (Hecht *et al.*, 2006). Más tarde en 2013 con la misión Curiosity de la NASA se corroboraría que estos oxidantes se encuentran distribuidos en prácticamente toda la superficie de Marte (Clark & Kounaves, 2015). Diferentes grupos de investigación en el mundo han intentado explicar cómo se forman estos oxidantes, siendo la vía fotoquímica la más aceptada y estudiada hasta el momento (Catling, 2010, Carrier & Kounaves, 2015, Wilson, 2016). Los torbellinos y tormentas de arena han sido observados por diferentes misiones, satélites, telescopios y robots que actualmente recorren el planeta. El movimiento de uno de ellos fue observado y fotografiado por la misión Spirit en el 2005. Estos fenómenos son bastante comunes en Marte y se cree que dentro de ellos existe fricción entre partículas de polvo que pueden generar descargas eléctricas (triboelectricidad) que impactan el suelo y que modifican la geoquímica marciana constantemente (Tennakone, 2016). Este fenómeno es análogo a los impactos de asteroides a lo largo de la historia de Marte ya que estos pueden generar, al momento del impacto, una cantidad de energía tal que se forme un plasma (al igual que el formado en un relámpago), haciendo que la atmósfera y los compuestos químicos del suelo se transformen para dar paso a nuevos compuestos oxidantes. La fig 1., muestra un torbellino y una tormenta de arena en Marte.

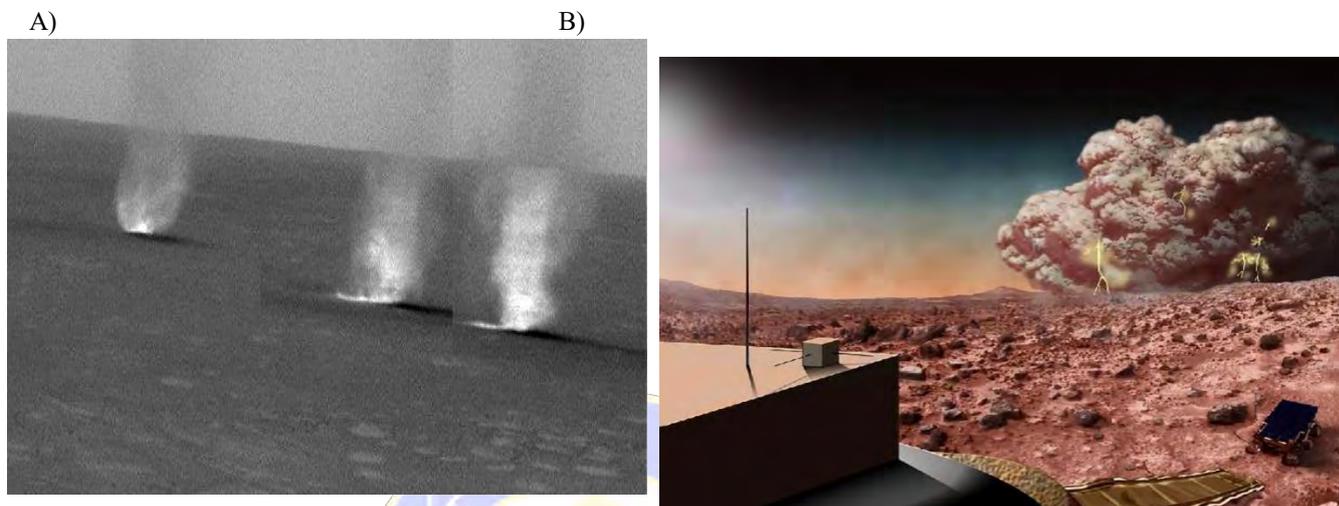


Figura 1. A) Torbellino de arena en movimiento tomado por la sonda Spirit de la NASA en 2005 y B) imagen ilustrativa de una tormenta de polvo y la posible actividad eléctrica en forma de relámpagos que podría existir.

Objetivo

Se propone implementar una práctica de laboratorio para la materia de Búsqueda de Vida en Marte que se imparte para la licenciatura de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Los alumnos aprenderán a sintetizar compuestos oxidantes por medio de la simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte. Para ello estos fenómenos atmosféricos serán simulados por plasmas inducidos por láser (PIL).

Procedimiento experimental

Pesar una ventana o cristal de cloruro de sodio NaCl (Aldrich 99.99%). Posteriormente colocar la ventana en un soporte de vidrio dentro de un reactor. Posteriormente el matraz es llenado con una atmósfera simulada de Marte. La atmósfera es preparada por medio de una mezcladora de gases marca Linde FM, la composición es de 96% CO₂, 2% Ar y 2% N₂, cuya composición es muy similar a la que determinó la misión Curiosity en el planeta Rojo (Mahaffy *et al.*, 2013).

Posteriormente el reactor que contiene la ventana de cloruro de sodio y la atmósfera simulada de Marte se coloca en una mesa óptica para ser irradiado, por medio de un láser de Nd-YAG (neodimio-itrinio, aluminio, granate) marca Surelite II-10 Continuum por 30 min a 1.3 Watts, como se muestra en la fig.3.

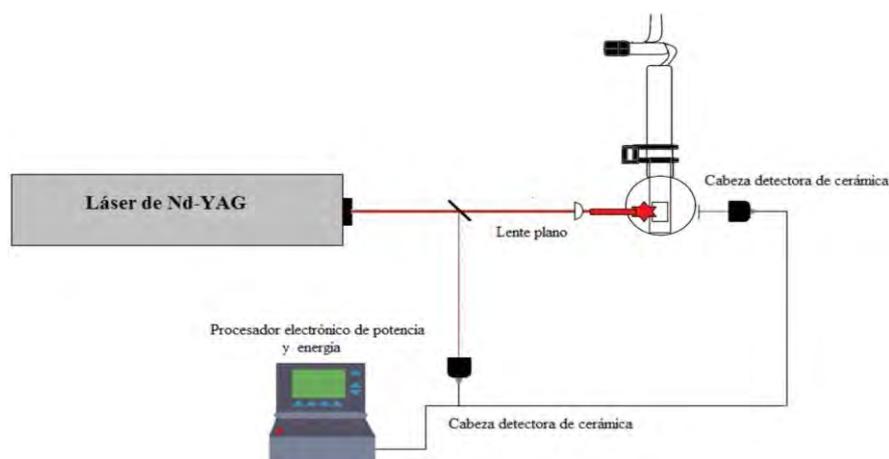


Figura 2. Esquema experimental para someter a la atmósfera simulada de Marte a plasmas inducidos por láser.

Al concluir la irradiación con el láser, se procede a analizar la muestra de polvo obtenida en un equipo NETZSCH de Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas (TGA/DSC-MS). Para ello se coloca una pequeña porción de la muestra irradiada en un crisol. El crisol se coloca en un horno de calentamiento con presión controlada, se programa una rampa de calentamiento que alcanzará la temperatura máxima de 1200 °C, mientras se mantiene una atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno. Cuando se volatilizan los gases, se transfieren al espectrómetro de masas por una interfase a 200 °C para detectar en modo de ión selectivo (SIM) los iones asociados a la formación de compuestos oxidantes. Un ejemplo sería el ion 32 que proviene del oxígeno. La fig. 3., muestra un esquema del equipo TGA/DSC-MS.



Figura 3. Esquema experimental para someter a la atmósfera simulada de Marte a plasmas inducidos por láser.

Resultados

La práctica se va a implementar por primera vez en el semestre 2019-1 en la carrera de Licenciatura de Ciencias de la Tierra (orientación ciencias espaciales) de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los estudiantes obtendrán por medio del equipo NETZSCH de TGA/DSC-MS, termogramas y espectros de masas de la muestra irradiada, no irradiada y los estándares de percloratos (ClO_4), cloratos (ClO_3), clorito (ClO_2) e hipoclorito (ClO). En la Fig 4., se muestra que es posible generar

compuestos oxidantes en la atmósfera simulada de Marte por medio de plasmas calientes como los que forman los relámpagos de tormentas de arenas y los torbellinos.

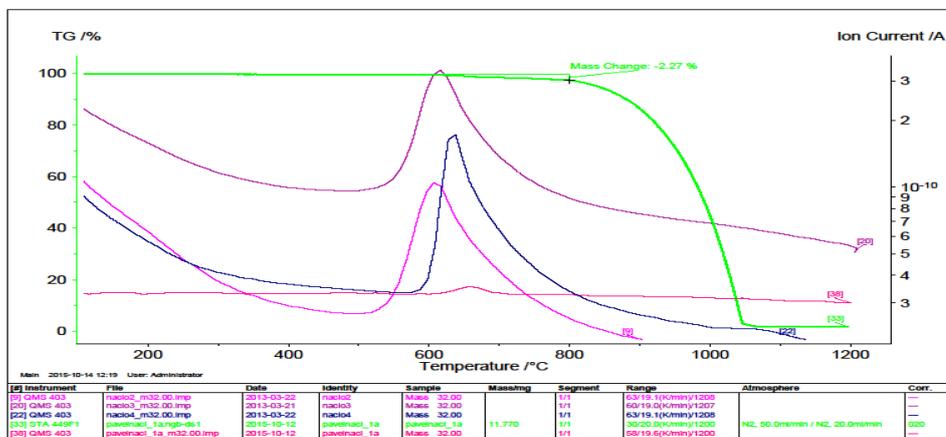


Figura 4. Termogravimetría acoplada a calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas (TGA-DSC/MS) de una muestra irradiada de cloruro de sodio en una atmósfera simulada de Marte en donde se observa el ion 32 correspondiente al O₂

Conclusiones

Los alumnos aprenden a sintetizar compuestos oxidantes como los que se encuentran en la superficie de Marte, por medio de la simulación de impactos de asteroides en tormentas y torbellinos de arena en una atmósfera simulada de Marte. Para ello, dichos fenómenos atmosféricos son simulados por medio de plasmas inducidos por láser (PIL). Algunos de los oxidantes obtenidos, ya han sido identificados en Marte como los percloratos. La identificación se realizó por medio de las técnicas de TGA/DSC-MS.

Agradecimientos

Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Bibliografía

Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A. & McKay, C. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res.* **115**, (2010).

Atreya, S. et al. Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Implications for Life and Habitability. *Astrobiology* **6**, 439-450 (2006).

Delory, G. et al. Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Storm Electric Fields and Electron Dissociative Attachment. *Astrobiology* **6**, 451-462 (2006).

Hecht, M. et al. Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site. *Science* **325**, 64-67 (2009).

Clark, B. & Kounaves, S. Evidence for the distribution of perchlorates on Mars. *International Journal of Astrobiology* **15**, 311-318 (2015).

Catling, D. et al. Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *J. Geophys. Res.* **115**, (2010).

Carrier, B. & Kounaves, S. The origins of perchlorate in the Martian soil. *Geophys. Res. Lett.* **42**, 3739-3745 (2015).

Wilson, E., Atreya, S., Kaiser, R. & Mahaffy, P. Perchlorate formation on Mars through surface radiolysis-initiated atmospheric chemistry: A potential mechanism. *Journal of Geophysical Research: Planets* **121**, 1472-1487 (2016).

Tennakone, K. Contact Electrification of Regolith Particles and Chloride Electrolysis: Synthesis of Perchlorates on Mars. *Astrobiology* **16**, 811-816 (2016).

Mahaffy, P. R., C. R. Webster, S. K. Atreya, and M. Trainer. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science*, **341**, 263-266. (2013).



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Ensayos en la implementación de metodología verde en el proceso de oxidación del benzaldehído

Gabriela de Jesús Soltero Reynoso¹, José Manuel Grano Fernández.¹

¹Universidad de Guadalajara. CUCEI Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421; Guadalajara Jalisco, México, C.P. 44430. gabysoltero@hotmail.com

El ensayo está planeado como inicios de diseño en un experimento que tenga características verdes y pueda implementarse en las prácticas de laboratorio de orgánica de CUCEI, se trabajó la oxidación de benzaldehído empleando el reactivo oxidante de nombre comercial Oxone como alternativa al uso de los metales de transición tales como sales de dicromato. Se muestra la metodología empleada para generar las condiciones en dicha reacción y adaptación al reactor de calentamiento conductivo y sellado para síntesis de escala de laboratorio denominado monowave 50. Se ensayan condiciones y cantidades propias para llevar la reacción con cantidades relativamente pequeñas y tiempos de reacción muy cortos generando ahorro de energía. Los fines de la adaptación del método son meramente didácticos con el objetivo de introducir al alumno al concepto de química verde como un compromiso por lograr un mínimo impacto ambiental en el trabajo del laboratorio.

Introducción

[1] La discusión de los principios de la química verde y las demostraciones prácticas de los beneficios que la acompañan a través de la implementación de experimentos pedagógicamente útiles en el currículo de química general y orgánica se están generalizando; sin embargo, solo muy pocos departamentos de química en el país cuentan actualmente con módulos de laboratorio de química verde como cursos independientes o como parte de laboratorio adjunto de cursos de química orgánica.

El Laboratorio de Química Orgánica del Departamento de Química de CUCEI de la Universidad de Guadalajara incursiona en química orgánica verde para sus prácticas de docencia con los estudiantes de pregrado en sus trabajos modulares que son parte de su programa de la carrera de Licenciatura Química, dando así la oportunidad de desarrollar prácticas más económicas, rápidas y amigables con el medio ambiente.

La reacción de oxidación de aldehídos utilizando Oxone (nombre comercial de una sal triple masa molecular $614\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ formada por peroximonosulfato potásico, hidrogenosulfato potásico, y sulfato potásico 2:2:1) es una reminiscencia de la oxidación de Baeyer-Villiger y es, por lo tanto, instructivo y conceptualmente comprensible para un estudiante promedio de química orgánica.

[2]El uso de Oxone como reactivo oxidante ha crecido rápidamente la última década, debido a su fácil manejo, estabilidad, no tóxico y bajo costo.

El desarrollo del método resulta atractivo, ya que a diferencia de la mayoría de las metodologías que utilizan Cr, Mn, Ru u otros óxidos de metales de transición, el reactivo benigno para el medio ambiente Oxone media estas oxidaciones altamente eficientes.

Los estudiantes observan ya aspectos de química verde con el uso de agua como solvente viable para conducir la oxidación de aldehídos, uso de una mezcla de agua y etanol como un sistema alternativo y ecológico de solvente para sustratos que son completamente insolubles en agua, incluso a temperaturas elevadas, uso de Oxone, un agente oxidante inocuo que produce subproductos benignos, y finalmente, fácil aislamiento del producto de ácido carboxílico que precipita al enfriar la mezcla de reacción.

[5]Se usa un dispositivo técnicamente simplificado que utiliza un recipiente de microondas Pyrex sellado estándar de 10 mL como entorno de reacción y permite un calentamiento y enfriamiento rápidos de las

mezclas de reacción a 250° C y 20 bar de presión a velocidades similares a las logradas con microondas modernos de un solo modo reactores. El reactor emplea calentamiento conductivo de una camisa calefactora de acero inoxidable e implementa monitoreo de temperatura y presión en línea además de agitación magnética. Con una serie de reacciones modelo, se demuestra que este novedoso dispositivo, basado completamente en principios de calentamiento conductivo, puede imitar adecuadamente los resultados logrados en los modernos reactores de microondas.

Metodología

La reacción consiste en la oxidación de un aldehído hasta ácido carboxílico producida por oxone.(Fig1)

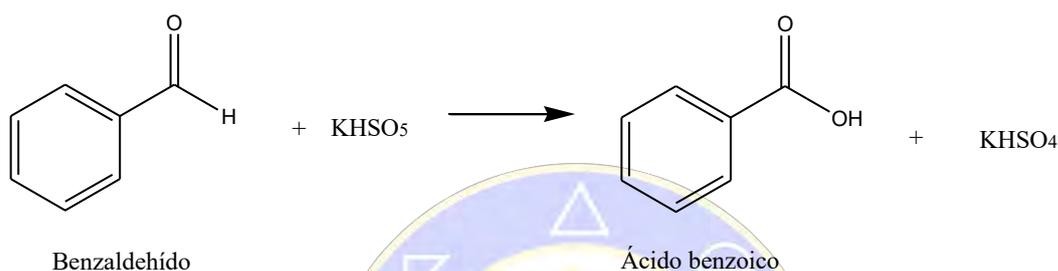


Fig 1

Se realizan experimentaciones del método reportado con algunas modificaciones en la cantidad de reactivos y tiempos de reacción y se procede con reflujo que consiste en reaccionar benzaldehído, Oxone y agua a un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación. A continuación, el matraz se bajó cuidadosamente a un baño de agua mantenido a 60°C y se dejó en agitación a esa temperatura durante 60 minutos, tiempo durante el cual el oxone se disolvió completamente y la mezcla de reacción se volvió marrón claro. Después del período de reflujo, sin desmontar el condensador el matraz se enfrió en un baño de hielo de 15-20 minutos. El ácido benzoico precipitado contaminado con sales de potasio se filtró con ayuda de una bomba de vacío y se lavó bien con agua helada. El producto bruto así obtenido se secó y se calcula rendimiento.

En el ensayo del método verde se inicia con las siguientes condiciones de reacción en la adaptación del experimento utilizando el reactor monowave 50. Con la constante de 800 rmp y temperatura máxima de reacción de 110°C y rampa de temperatura de 3 minutos con la variable del tiempo de reacción. (Tabla 1)



Tiempo de reacción minutos(variable)	Rendimientos obtenidos en % de ácido benzoico
6	4.8
8	14
12	16
16	14
20	22

Tabla 1

En base a los resultados obtenidos se decide seguir la reacción en 12 minutos como condición de reacción fijo debido a que la escala de adaptación del monowave que es iniciar con 6 minutos no ofrece rendimientos como se esperaban y se plantea ahora la variante en la relación de benzaldehído

con oxone ya que este se utiliza en exceso en la referencia y no contribuye a la economía atómica, continuando con la constante de 800 rpm, temperatura de reacción de 110°C. (Tabla 2)

Relación molar Benzaldehído vs oxone	Peso en gramos de oxone	en Rendimiento en % de ácido benzoico	Peso en gramos de oxone	en Rendimiento en % de ácido benzoico
1.92 vs 1	1.5013	32	1.5034	26
1.12 vs 1	2.5632	41	2.5640	39
1 vs 1.25	3.6250	8	3.6237	9

Tabla 2

Discusión de resultados

En los ensayos de adaptación en la reacción las condiciones óptimas que se encontraron son tiempo de reacción 12 minutos, relación molar de benzaldehído vs oxone 1.12 vs 1, temperatura de reacción 110°C a 800 rpm, éstos datos comparados con el método de reflujo que lleva 60 minutos de reacción y una relación molar de benzaldehído vs oxone de 1 vs 1.25 con igual temperatura de reacción y agitación nos indican el logro de un rendimiento aproximado de 40 % en el método verde que contrasta con el reportado de 70 a 93% [1] por el método de reflujo. Cabe destacar que se realizaron alrededor de 20 pruebas experimentales, pero se seleccionaron y reportaron las que aportaron datos congruentes y en esta forma se modificaban las condiciones de reacción para lograr los mejores rendimientos variando concentraciones, tiempo, temperatura y agitación que el propio equipo nos ofrece como punto de partida.

Al utilizar la relación molar 1 benzaldehído vs 1.25 de oxone que son 3.625 g que corresponde a las cantidades de la referencia por el método de reflujo tradicional, el reactor indico que se sobrepasaba la presión y temperaturas fijadas por lo que la reacción se detiene al iniciarse un proceso de enfriamiento por seguridad en el monowave 50 y entonces de ahí los rendimientos obtenidos tan bajos al querer replicar las concentraciones de la reacción como se propone en el método del reflujo.

Conclusiones

En el ensayo y desarrollo de éste método nos permitió demostrar la viabilidad de implementar reacciones orgánicas verdes que resultan más baratas, pero sobre todo el beneficio ambiental al pensarlas como verdes en su rediseño. El uso de Oxone relativamente inocuo como agente oxidante y la formación de sales de potasio inocuas formadas como subproductos también mejora el aspecto ecológico del procedimiento, y el uso del reactor monowave 50 con características muy singulares (parecidas al efecto de microondas) como ahorrar tiempo y espacio además de energía. Sin embargo queda trabajo por hacer con respecto a los rendimientos obtenidos por la metodología verde, lo que es un hecho es que los profesores necesitan herramientas apropiadas, entrenamiento y materiales para integrar la química verde en las prácticas de docencia y desde luego en la investigación, por lo que este trabajo es ya una iniciativa para incursionar a este tipo de experimentaciones.

Referencias

[1] Gandhari R., Maddukuri P., and Thottumkara K. Vinod . Oxidation of Aromatic Aldehydes Using Oxone. Journal of Chemical Education, 84, 5, 852, 2007

[2] Travis, B. R., Ciaramitaro, B. P., & Borhan, B. (2002). Preparation of purified $\text{KHSO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{nBu}_4\text{NHSO}_5$ from oxone by simple and efficient methods. European Journal of Organic Chemistry, (20), 3429-3434.

[3] Obermayer D., Znidar D., Glotz G., Stadler A., Dallinger D., Kappe O. (2016). Design and Performance Validation of a Conductively Heated Sealed-Vessel Reactor for Organic Synthesis The Journal of Organic Chemistry 2016 81 (23), 11788-11801

[4] Travis B. R., Sivakumar M., Olatunji Hollist G., Borhan B. (2003). Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Ester with Oxone. Org. Lett., 2003, 5 (7), pp 1031–1034



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Preparación de una atmósfera simulada del Marte Actual.

Rafael Navarro-González, José de la Rosa Canales y Paola Molina Sevilla,

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Tel. 56-22-46-60 ext. 2279. delarosa@nucleares.unam.mx.

Resumen

El planeta Marte actualmente, presenta una atmósfera tenue. La misión robótica Curiosity de la NASA (Administración Nacional de la Aeronáutica y del espacio) determinó que la composición de la atmósfera es de dióxido de carbono (CO_2 96%), argón (Ar 1.9%) y nitrógeno (N_2 1.9%).

En este trabajo proponemos una práctica de laboratorio la cual muestre a los estudiantes de la materia optativa “Búsqueda de vida en Marte” de la licenciatura de Ciencias de la Tierra (orientación ciencias espaciales) de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, la forma en la cual es posible preparar una atmosfera simulada de Marte mediante una mezcladora de gases que opera mediante controladores de flujo másico. Adicionalmente, el estudiante aprende la complejidad que representa trabajar con gases así, como conocer medidas de seguridad. La implementación de la práctica se ha llevado a cabo desde el semestre 2016-02 hasta la fecha.

Agradecimientos

Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/practico sobre búsqueda de vida en Marte.

Introducción

Una atmosfera es una capa de gas que envuelve la superficie de un cuerpo celeste, siempre y cuando dichos gases se mantenga atraídos por la gravedad del planeta o satélite. Se piensa que la atmósfera de los planetas terrestres (ejemplo Venus, Tierra y Marte), se formaron como resultado de una liberación de compuestos volátiles atrapados dentro de cada uno de los Astros. La atmósfera temprana de la Tierra debió de haber sido neutra es decir una mezcla de dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2) y vapor de agua (H_2O), con cantidades traza de hidrógeno (H_2) (Holland, 1984) y quizás en un principio la atmosfera de Marte tenía una composición muy similar. La misión robótica Curiosity de la NASA (Administración Nacional de la Aeronáutica y del espacio), determinó la composición de la atmósfera de Marte por medio de dos instrumentos un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS) y un espectrómetro láser sintonizable (TLS), durante la noche de los primeros 105 Soles (día de Marte) desde que se poso en la superficie del planeta rojo, descubriendo que el CO_2 es el principal constituyente atmosférico (96%), seguido por el Ar (1.9%) y el N_2 (1.9%). En la Fig.1, se observa el ambiente del planeta Marte y la misión Curiosity.

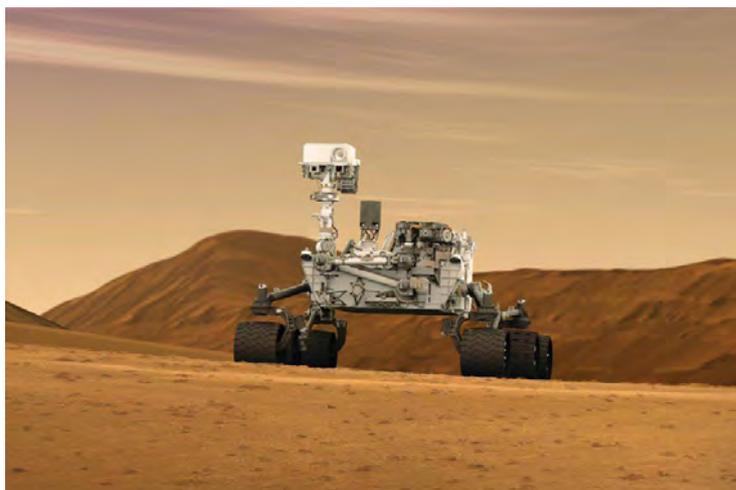


Figura 1. Marte, y la misión Curiosity de la NASA en el 2013.

Actualmente Marte es un desierto frío, estéril, saturado de radiación ultravioleta, en donde la temperatura y presión superficial promedio es de 6 mbar y -63°C , respectivamente (Septon y Botta, 2008). Existe una circulación y una dinámica variable en la atmósfera marciana provocando fenómenos climáticos como: circulación atmosférica, nubes altas de hielos, neblinas bajas, heladas y tormentas de polvo masivas, por lo que el agua en estado líquido es totalmente inestable en la superficie (Lewis, 2003).

La finalidad de preparar una atmosfera simulada de un planeta o satélite de nuestro Sistema Solar en un laboratorio es poder estudiar posibles procesos atmosféricos que se llevan a cabo en el astro como: el efecto de la radiación ionizante y/o ultravioleta, descargas eléctricas e impactos de bólidos como cometas o asteroides. Los experimentos realizados por Stanley L. Miller en 1953, fueron los primeros en simular las condiciones ambientales de la Tierra Primitiva.

Objetivo

Diseñar una práctica de laboratorio para la materia de Búsqueda de Vida en Marte de la carrera de ciencias de la Tierra (ciencias espaciales) que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la cual los estudiantes aprendan a: 1) preparar una atmósfera simulada del Marte actual, 2) Aprenderá la complejidad del manejo de gases, así como 3) Conocerá las medidas de seguridad para trabajar con gases al vacío y comprimidos. Adicionalmente la práctica consta de un cuestionario previo donde el estudiante investiga las características de la atmósfera de Marte actual y pasada, así como algunos parámetros atmosféricos, entre ellos la composición química y la pérdida de dicha atmósfera por Marte

Procedimiento experimental

Los gases que se utiliza para la preparación de la atmósfera simulada de Marte actual se encuentran en cilindros comprimidos de : CO_2 , Ar y N_2 de pureza 99.996, 99.998 y 99.996, respectivamente. Cada tanque de gas es conectado a una tubería de $\frac{1}{4}$ de pulgada de acero inoxidable, la cual al inicio tiene un regulador de dos etapas y posteriormente un filtro de partículas ($> 2 \mu\text{m}$). Al final de cada tubería, existe una válvula restrictora de flujo, que impide el retroceso del gas hacia el tanque respectivo y una válvula neumática que cierra o abre la línea respectiva de gas, la cual es una medida de seguridad. Cada una de las tuberías se conecta a un modulo de control de flujo másico marca ASGE (Advanced Specially Gas Equipment) modelo 3FRM calibrado para un gas en específico, el cual es controlado por cada uno de los 8 canales electrónicos con los que cuenta la mezcladora de gases marca Linde FM-4660. El flujo máximo por canal es de 20 ml/min y el mínimo de 2 ml/min, dependiendo del porcentaje respectivo del gas en cuestión.

Inmediatamente después de que los gases salen de los controladores de flujo másico pasan por medio de la tubería a un cilindro de acero inoxidable de 4 litros de capacidad, en donde los gases que componen dicha atmósfera simulada se expanden y terminan de mezclarse.

El cilindro metálico está conectado por el otro extremo a una tubería de acero inoxidable y luego por un transductor Omega PX-602, el cual sirve para medir la presión dentro del cilindro. Posteriormente la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, que sirven para controlar manualmente el flujo de gas que proviene del cilindro hacia la línea de vacío. Al abrir la llave de cualquiera de las válvulas milimétricas, el gas fluye hacia una válvula de liberación que opera a 1053 mbar, arriba de esa presión se abre y el gas es liberado hacia una tubería metálica alterna que saca los gases al exterior, evitando con esto un posible accidente.

Antes de iniciar la preparación de la atmósfera simulada de Marte se evacua por medio de las válvulas de control milimétrico y la línea de vacío, todo el sistema de mezclado y almacenamiento de gases por 2 horas, con lo que se alcanza un vacío cercano a 1×10^{-2} mbar, posteriormente se inicia el llenado del cilindro metálico con la mezcla de gases hasta alcanzar una presión máxima de 60 pSi (4137 mbar). La atmósfera simulada alcanza esta última presión en aproximadamente 24 horas en promedio y se deja reposar por 24 horas más antes de su uso. La fig. 2., muestra un esquema del dispositivo que se utiliza para la preparación y almacenamiento de la atmósfera simulada, en este caso del Marte actual.

Para comprobar que realmente la mezcla de gases que se preparó contenga los gases que componen la atmósfera de Marte, un reactor de vidrio Pyrex de un litro de capacidad (matraz esférico al cual se le soldó una llave de alto vacío y un pedazo de tubo de $\frac{1}{2}$ pulgada), se conecta a la línea de vacío con una manguera flexible de acero inoxidable utilizando conectores rápidos de vacío y se llena con 1000 mbar de la atmósfera simulada, con la ayuda de la línea de vacío y el sistema de almacenamiento de gases. El reactor se conecta al sistema de introducción de muestras gaseosas de un sistema acoplado de análisis, en donde son separados e identificados sus componentes. Dicho sistema, consta de un cromatografo de gases HP-5890 y un espectrómetro de masas 5989B. Las condiciones cromatograficas que se utilizaron son: Inyector Split 21:1 con sistema de válvula automática de seis puertos especial para la inyección de gases, columna poraBOND Q de 50 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno, gas acarreador He a 1.2 ml por min., la separación se realizó a condiciones de isoterma a 50°C por 15 min. El espectrómetro de masas se opera en modo de impacto electrónico a 70 eV, de forma SCAN de 10-100 m/z, y una resolución de 1 UMA, adicionalmente se puede extraer cualquier ion. La identificación de los compuestos generados se realiza al comparar los espectros obtenidos con los de una biblioteca electrónica de espectros llamada Wiley 138.

“La química nos une”

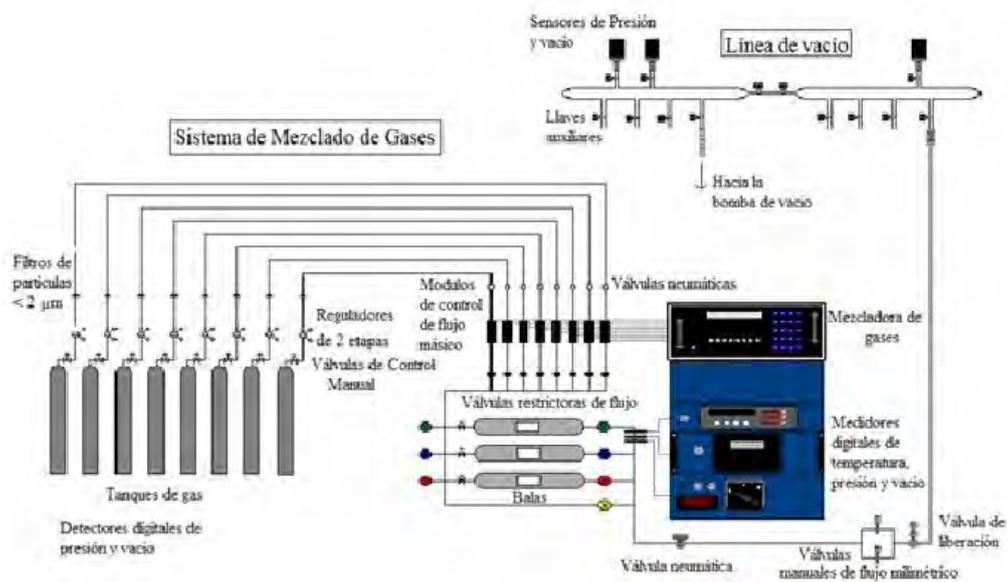


Figura 2. Esquema del sistema de mezclado y almacenamiento de mezclas de gases y línea de vacío.

Resultados

La implementación de la práctica se ha llevado a cabo desde el semestre 2016-02 hasta la fecha, con estudiantes de la Licenciatura de Ciencias de la Tierra (orientación ciencias espaciales) de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los estudiantes aprenden el funcionamiento de una mezcladora de gases la cual opera por medio de controladores de flujo másico, así como el manejo de un sistema acoplado de análisis como lo es un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. La Fig 3, muestra el cromatograma y los espectros de masas que les sirven a los estudiantes para determinar la composición de la atmósfera.

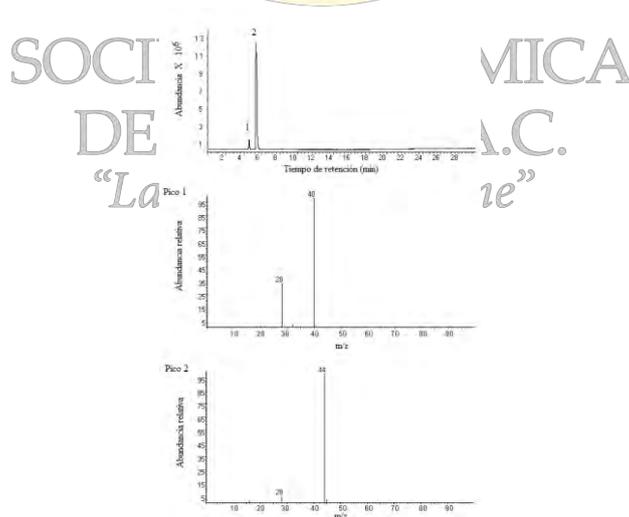


Figura 3. Cromatograma obtenido después de inyectar 1000 mbar de la atmósfera simulada de Marte al sistema acoplado de análisis de CG-EM. En la parte superior de la figura se muestra el cromatograma en donde se pueden observar la presencia de dos picos uno correspondiente al N_2 y al Ar y otro al CO_2 , los cuales son corroborados por las dos figuras siguientes (espectros de masas).

Conclusiones

La práctica cumplió con el objetivo de mostrar a los estudiantes, la complejidad que se presenta al preparar una atmósfera simulada de Marte en el laboratorio, Adicionalmente separaron e identificaron los componentes gaseosos de la atmósfera simulada, por medio de la técnica acoplada de cromatografía de gases y la espectrometría de masas.

Agradecimientos

Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Bibliografía

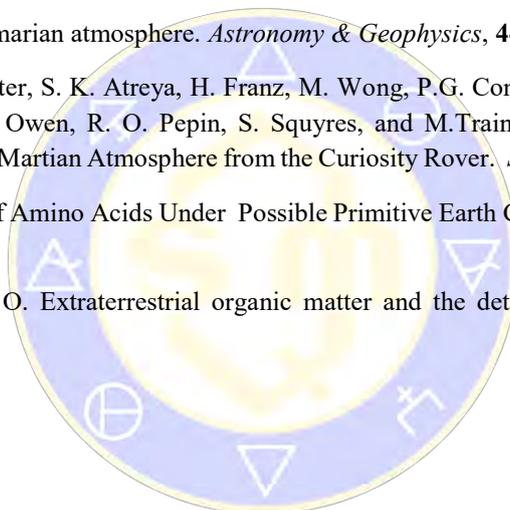
Holland, D. H. The chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans. Princeton University Press, 598 pp.

Lewis, S. R. Modelling the marian atmosphere. *Astronomy & Geophysics*, **44**, 4.6-4.14, 2003.

Mahaffy, P. R., C. R. Webster, S. K. Atreya, H. Franz, M. Wong, P.G. Conrad, D.Harpold, J.J. Jones, L. A. Leshin, H. Manning, T. Owen, R. O. Pepin, S. Squyres, and M.Trainer. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science*, **341**, 263-266. (2013).

Miller, L. S. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117, 528-529, 1953

Sephton, M. A. and Botta O. Extraterrestrial organic matter and the detection of life. *Space Science Reviews*, **135**, 25-35, 2008.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Artículos científicos como instrumentos de evaluación

Vianney González-López y Yamir Bandala*

Departamento de Bioingeniería, Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México, Carretera Lago de Guadalupe Km 3.5, Atizapán de Zaragoza, 52926, Estado de México, México.

ybandala@itesm.mx

La técnica de resolución de problemas ha surgido como una alternativa interesante a los exámenes convencionales. Los beneficios al utilizar esta estrategia como instrumento de evaluación en diversas materias del área química han sido utilizados con éxito por nosotros, ya que esta metodología permite evaluar tanto los conocimientos conceptuales como las habilidades procedimentales de los alumnos. En este sentido, el trabajo previo se basa en la construcción de una serie de evaluaciones diseñadas a partir de circunstancias públicas en donde los estudiantes aplican el razonamiento y su correlación en circunstancias reales, sin embargo, con la finalidad de incrementar las habilidades de comprensión y de pensamiento crítico, se decidió utilizar artículos científicos como elementos de evaluación, cuyos resultados favorables se muestran a continuación.

Introducción

De acuerdo con la UNESCO, la educación es un proceso permanente que facilita el aprendizaje, el desarrollo de competencias, la experiencia y la incorporación de los valores, efectos y de sus potenciales tanto individuales como sociales.¹ El cumplimiento de esta definición se ve reforzado en gran medida con el apoyo de las evaluaciones, las cuales permiten recolectar e interpretar las evidencias orientadas a la emisión de un juicio de valor, enfocado a las acciones futuras y a la toma de decisiones. Desafortunadamente, la importancia de la evaluación en el proceso de enseñanza ha perdido cierto alcance, ya que se ha convertido en un procedimiento sin valor con el propósito de efectuar comparativos entre individuos acorde con alguna característica.²

Históricamente, el examen ha sido el instrumento de mayor popularidad para efectuar la evaluación, ya que estos garantizan igualdad, permiten obtener información en un lapso corto de tiempo y porque es una de las estrategias que el alumno realmente toma con seriedad. Sin embargo, la rapidez, comodidad y economía que presentan los exámenes, ha fomentado que los estudiantes se limiten a repetir los materiales, acotándose a registrar los conocimientos mecánicamente en su memoria y por corto tiempo, sin que haya una comprensión y asimilación *en pro* del desarrollo de sus habilidades.³

A este respecto, han surgido diversas técnicas de evaluación alternativas al examen convencional tales como la técnica del interrogatorio, la de observación, de solicitud de productos y la de resolución de problemas. Particularmente, la técnica de resolución de problemas permite evaluar los conocimientos y habilidades adquiridos tanto conceptuales como procedimentales, por lo que hemos aprovechado estas virtudes en el desarrollo e implementación de una estrategia de evaluación en química que implica establecer escenarios enmarcados en acontecimientos públicos para favorecer la comprensión, el razonamiento y la relación con el entorno actual.⁴ Los resultados obtenidos han sido favorables y nos han hecho suponer que el aprendizaje es mayor si se emplean evaluaciones que involucran situaciones atractivas para los alumnos, puesto que se favorece el razonamiento en lugar de fomentar la memorización como ocurre en un examen convencional.

Ante estos resultados y con la finalidad de incrementar las habilidades de comprensión y de pensamiento crítico, se decidió utilizar artículos científicos como instrumentos de evaluación, ya que, al analizar las hipótesis, el diseño experimental, los resultados y las discusiones establecidas por los autores, se reforzarán en los estudiantes las habilidades de generar y valorar ideas en la toma de decisiones basadas en evidencias

confiables, lo cual permite desarrollar competencias que son difíciles de enseñar en clase y que comúnmente son omitidos en los libros de texto. Es así que los resultados como las observaciones obtenidas de esta propuesta se presentan a continuación.

Exposición

Ya que evidentemente un alumno con menor experiencia no muestra las mismas habilidades que aquel estudiante de semestres más avanzados, se debe escoger cuidadosamente el artículo a utilizar acorde al grado en el que se imparte la materia química.⁵ De esta forma, se efectuó una búsqueda minuciosa de aquellos manuscritos que pudiesen abarcar los temas expuestos en clase, que eran sujeto de evaluación en una materia química en particular y que implicaran una problemática de la vida cotidiana o bien del ámbito industrial. Así por ejemplo, para evaluar el tópico de adhesivos en la materia de Química de Productos que se imparte a estudiantes de 5° semestre de la carrera de Ingeniería Química Administrativa, se eligió el artículo de Jin y colaboradores titulado *Properties of Solvent-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Synthesized by a Simple Approach*.⁶ Las asignaturas sujeto de este estudio fueron impartidas por los mismos Profesores cuya población depende de la materia, semestre y carrera, pero superando los 20 alumnos por grupo. El número y tipo de preguntas (abiertas o cerradas), así como el tiempo de ejecución y de entrega, dependen del tipo de evaluación (quiz, parcial o final) así como del semestre donde se imparte la materia y de la experiencia previa de los alumnos ante este procedimiento de evaluación. De igual manera, el nivel de cuestiones a responder depende del semestre donde se implementa la evaluación, sin olvidar que están enfocadas a desarrollar las aptitudes de razonamiento y de pensamiento crítico. Algunas preguntas se muestran un poco más adelante. Adicional a la evaluación numérica, a los estudiantes se les hizo una encuesta anónima acerca del sistema de evaluación utilizado, así como el nivel de reto intelectual que percibieron y que ambas se valoraran en una escala del 1 al 10 donde 10 es la mayor puntuación positiva.

Fragmento de la evaluación:

- ¿Cuál es el objetivo principal del manuscrito proporcionado?, es decir, ¿qué es lo que buscan mejorar/developar los autores del trabajo proporcionado y por qué?
- Dentro del manuscrito se mencionan los cambios que sufre el adhesivo en la cohesión y en la adhesión al modificar la estructura original de la carpeta. ¿Cuáles son esos cambios? ¿Cómo los explican/justifican los autores?
- Con base en el texto, se puede observar que no se hicieron pruebas de fractura, por lo que se debe detallar por qué es importante realizarlas así como los posibles problemas que se pueden remediar con estas pruebas.
- Como se observa, los trabajos corresponden a grupos de investigación extranjeros. Si a ustedes les interesara desarrollar este tipo de adhesivos acrílicos en México, ¿qué observaciones tomarían del manuscrito proporcionado que les fuesen de utilidad para que ustedes desarrollen su producto y por qué?

Resultados y discusión

Posterior a la aplicación y asignación de la calificación, se hizo el comparativo de las calificaciones numéricas obtenidas por el uso de artículos científicos, contra el empleo de acontecimientos públicos (resolución de problemas) como estrategia de evaluación. De esta primera aproximación, no se observaron diferencias significativas, por lo que se presume que ambos métodos favorecen la comprensión, el razonamiento y la relación con el entorno. A manera de ejemplo, en la materia de Química de Productos con el empleo de acontecimientos públicos, se obtuvo una calificación promedio de 87.2 (calificación basada entre 0 y 100 sin injerencia de ningún tipo tal como puntos extra), mientras que con el uso de artículos científicos se acumuló un promedio de 88.7.

La evidencia más sólida de análisis, reflexión y opinión a partir del uso de un artículo científico como instrumento de evaluación, se observa en el tipo de respuestas planteadas por los alumnos, ya que se hacen evidentes las soluciones de los cuestionamientos incluyendo opiniones y juicios de valor: “... se deben realizar debido a que la rugosidad superficial influye enormemente en la resistencia de la adhesión. Estas superficies proporcionan anclaje mecánico para el adhesivo, pero pueden quedar atrapados pequeños volúmenes de aire, causando un mojado incompleto. La relación de resistencia, durabilidad y rugosidad superficial es difícil (de) predecir por lo que es recomendable hacer pruebas de fractura al adhesivo. Son importantes ya que con dichas pruebas se pueden descartar posibles defectos en las uniones adhesivas, comprobar las condiciones de aplicación, obtener características o propiedades mecánicas, realizar ensayos comparativos entre adhesivos, asegurarse de la detección temprana del defecto y poder cuantificar, en caso de poros o burbujas. Todo esto contribuye a que se pueda hacer un segundo análisis antes de su uso para verificar el buen comportamiento del polímero ante las superficies de contacto requeridas y que se tengan altos niveles de fuerzas de cohesión y adhesión de tal manera que se cumpla con las especificaciones de aplicación.”

Una vez corroborado el fomento de organización de ideas y conocimientos sustentados en la reflexión, se procedió a examinar las percepciones de los alumnos con base en el semestre cursado, así como la experiencia previa en evaluaciones similares. De este proceso, se observó que independientemente del semestre donde se imparte la materia y de la vivencia o no de evaluaciones análogas, los alumnos calificaron con valores arriba de 9.1 al sistema de evaluación, mientras que al nivel de reto intelectual con números superiores a 9.5. Estos datos favorables fueron reforzados por las respuestas anónimas de las encuestas de opinión tales como “... sus exámenes reflejan un gran reto intelectual; ... me encanta que ponga casos reales en los exámenes para resolver y que te haga pensarle; sus clases y exámenes siempre son un reto y hace que saquemos lo mejor de nosotros además de prepararnos para la vida profesional”, lo que hace suponer que este procedimiento de evaluación les resulta atractivo, retador y con una utilidad real en su formación.

En una siguiente aproximación, se compararon aquellos comentarios de estudiantes que no habían tomado este tipo de procesos de evaluación contra aquellos que ya lo han hecho. Así, de manera general, los alumnos de semestres inferiores sin conocimiento previo de evaluaciones similares, presentaron mayor dificultad en el uso de un artículo para evaluarlos, a pesar de haber obtenido en su mayoría calificaciones aprobatorias y de haber brindado puntuaciones arriba de 9 al sistema de evaluación y al nivel de reto intelectual. Así por ejemplo, tomando como referencia a los alumnos de reciente ingreso del curso de química, los estudiantes calificaron con un promedio de 9.56 al sistema de evaluación, mientras que al nivel de reto intelectual con un 9.72, siendo la dificultad percibida reflejada en los comentarios anónimos tales como: “Sus exámenes son bastante difíciles...; ... profesor que ayuda a comprender los temas aunque los problemas de los exámenes sean más complejos que los de clase”. Estos comentarios contrastan con aquellos recopilados de alumnos de semestres superiores, sin embargo, se observa una tendencia hacia la disminución de este tipo de respuestas al incrementarse el semestre cursado, manteniéndose las puntuaciones positivas al sistema de evaluación y al nivel de reto intelectual, es decir, a mayor contacto del alumno con este tipo de evaluaciones mejor percepción sin una pérdida aparente de la habilidad de discutir fundadamente. Estas conclusiones confirman el hecho de que el contacto con manuscritos científicos como método de evaluación debe de ser gradual y acorde al semestre que se instruye.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el uso de manuscritos científicos como método de evaluación, favorece el aprendizaje de las materias químicas de la misma forma que lo hace la evaluación utilizando hechos públicos,⁴ ya que no hay una diferencia numérica significativa en las calificaciones. Por otro lado, se sustenta la hipótesis de que el uso de artículos acrecienta las habilidades de razonamiento y de

pensamiento crítico en los alumnos. Así mismo, es importante recordar que se debe elegir cuidadosamente el manuscrito a utilizar considerando los puntos aquí señalados. Un logro adicional es el que los alumnos se ven motivados puesto que este tipo de actividades les resultan estimulantes e interesantes.

Bibliografía

Reflexiones en Torno a la Evaluación de la Calidad Educativa. Oficina Regional de la Educación para América Latina y el Caribe UNESCO, 2008.

V. Arancibia. *Los Sistemas de Medición y Evaluación de la Calidad de la Educación*. Oficina Regional de la Educación para América Latina y el Caribe UNESCO, 1997.

B. Álvarez-Álvarez; C. González; N. García. *Red U. Revista de Docencia Universitaria*, 1:2, 2007. Última fecha de consulta: 25 de mayo de 2018 de <http://revistas.um.es/redu/article/view/3371>

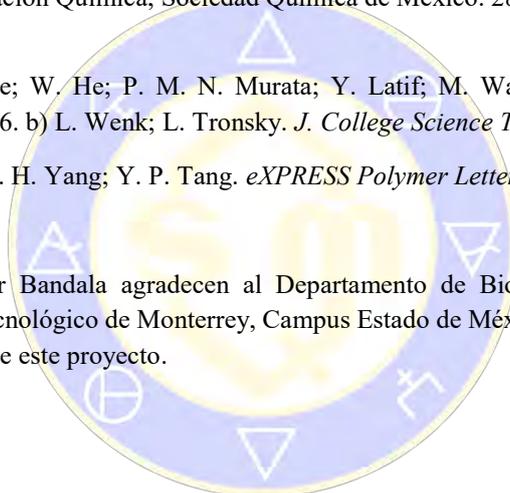
V. González-López; Y. Bandala. *Acontecimientos Públicos Dentro de la Evaluación en Química*. 35° Congreso Nacional de Educación Química, Sociedad Química de México. 28 de Septiembre-1 de Octubre, Pachuca Hidalgo, 2016.

a) B. K. Sato; P. Kadandale; W. He; P. M. N. Murata; Y. Latif; M. Warschauer. *CBE-Life Sciences Education*. 2014, 13, 677-686. b) L. Wenk; L. Tronsky. *J. College Science Teaching*. 2011, 40, 60-67.

X. Jin; Y. P. Bai; L. Shao; B. H. Yang; Y. P. Tang. *eXPRESS Polymer Letters*. 2009, 3, 814-820.

Agradecimientos

Vianney González y Yamir Bandala agradecen al Departamento de Bioingeniería de la Escuela de Ingeniería y Ciencias del Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México por el apoyo y facilidades brindados en la realización de este proyecto.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Una propuesta de enseñanza para el tema de titulación en el Laboratorio de Química General II

Reyes-Cárdenas, F.¹, Llano, M.¹; De La Cruz, E.² y Baltazar, X.²

1. Departamento de Química Inorgánica Nuclear, Facultad de Química, UNAM, México, 04510 CDMX, México.

Correo de contacto: fmreyes@unam.mx.

2. Alumnas de la Facultad de Química

Resumen

El presente trabajo analiza el protocolo experimental “Introducción a la titulación química” desarrollado como una herramienta para mejorar el aprendizaje del concepto y la técnica de titulación en el Laboratorio de Química General II (LQGII) de la Facultad de Química, UNAM, con un enfoque del desarrollo de las habilidades de pensamiento de los alumnos.

Palabras clave: educación química, titulación, enseñanza experimental, habilidades de pensamiento.

Objetivo

Presentar el protocolo experimental “Introducción a la titulación química.” como una herramienta para el desarrollo de habilidades de pensamiento en el laboratorio de Química General II.

Introducción

En la Facultad de Química los alumnos que cursan el tronco común a las cinco licenciaturas que en ésta se imparten revisan el tema de titulación por primera vez en el Laboratorio de Química General II (LQGII), en el segundo semestre. El trabajo experimental realizado en el LQGII, es relevante en la formación integral de los alumnos debido a que les permite desarrollar sus habilidades de pensamiento e iniciarse en actividades propias de los procesos científicos. Actualmente no se cuenta con un protocolo experimental que aborde exclusivamente la técnica de titulación a pesar de que a lo largo del semestre ésta se utiliza como herramienta para abordar los temas incluidos en el programa de estudio (Facultad de Química, 2017.).

La problemática principal que se encuentra es que los estudiantes al iniciar el segundo semestre de la licenciatura desconocen de la técnica de titulación y deben aprenderla al mismo tiempo que los conceptos teóricos que se estudian en el curso, lo cual dificulta la obtención de resultados favorables que les permitan comprender dichos conceptos y reconocer la importancia de la técnica.

Con estos antecedentes se diseñó un protocolo experimental para presentar la técnica de titulación en el Laboratorio de QGII que busca la incorporación de las habilidades de pensamiento del estudiante para que pueda apreciar relaciones, interpretar datos y obtener conclusiones basándose en los resultados de su investigación bibliográfica y trabajo experimental.

Exposición y Marco Teórico

El trabajo experimental realizado en el laboratorio de Química General II, tiene la función de desarrollar en los alumnos las habilidades de pensamiento y experimentales necesarias para el aprendizaje de las ideas, conceptos y teorías incluidos en el programa de estudios (Facultad de Química, 2017). Para potenciar lo anterior, en los trabajos de Del Carmen (1990) y Nieto y Chamizo (2013) se destaca la importancia de la participación explícita del estudiante en el planteamiento del diseño experimental

En el protocolo desarrollado, el estudiante no tiene la libertad de elaborar su propio diseño experimental puesto que desconoce la técnica de titulación, por lo que se incorporan de forma explícita otras habilidades de pensamiento como: tomar decisiones, formular hipótesis, apreciar relaciones, interpretar datos y sacar conclusiones basándose en los resultados de su investigación y experimentación.

Metodología

El protocolo inicia con la presentación de una situación cotidiana: ¿cómo garantizar la concentración adecuada del principio activo presente en un medicamento: ácido acetyl salicílico en la Aspirina, para mitigar el dolor de cabeza. A continuación, se presenta un cuestionario previo para que el alumno se informe acerca de la titulación, los principales conceptos relacionados con ésta y el equipo empleado para llevar a cabo adecuadamente la técnica.

Posteriormente se presentan dos retos: uno experimental (Reto 1) y otro documental (Reto 2). El Reto 1 consiste en el seguimiento visual de un proceso de titulación empleando indicador universal de la reacción de neutralización de un ácido monoprótico fuerte, el ácido clorhídrico (HCl), y base fuerte, hidróxido de sodio (NaOH). Los alumnos deberán decidir y justificar la concentración a emplear del titulante. Una vez que realizan la titulación agregando mL a mL del titulante, se les pide que elaboren un gráfico de volumen añadido contra la coloración de pH y comparen sus resultados con sus compañeros.

El Reto 2 pide que el alumno indague en la literatura acerca de las características de las representaciones gráficas de la titulación de un ácido monoprótico fuerte con una base fuerte, un ácido monoprótico débil con una base fuerte y un ácido poliprótico débil con una base fuerte, y que las compare. Para el apoyo al análisis de los resultados, se presentan una sección de reflexión sobre la titulación, referencias de consulta para los alumnos y una sección en la que se busca que se integre lo aprendido con una posible solución de la situación inicial.

Se elaboró para el docente una lectura complementaria en la que se presenta la información más relevante a la “introducción de la titulación química” con el fin de establecer el mínimo y el máximo de profundidad en los conocimientos a abordar.

Discusión de Resultados y Análisis

El protocolo experimental fue diseñado para que el alumno emplee y conozca la técnica de titulación, algunos factores y conceptos relacionados que se deben considerar al momento de realizarla con un enfoque en el desarrollo de sus habilidades de pensamiento.

El alumno aprecia la importancia de la comprensión de la técnica de titulación poniendo como ejemplo una de sus aplicaciones directas en el ámbito industrial. Los cuestionamientos acerca de la situación cotidiana generan interés del alumno por el aprendizaje de la técnica.

Se introduce la técnica de titulación y la adquisición de habilidades experimentales enfrentando a los alumnos a formular hipótesis, tomar decisiones dentro de su procedimiento experimental aplicando algunos conocimientos básicos de estequiometría (Reto 1); así como, realizar predicciones sobre los resultados a obtener y la lectura de diferentes representaciones de los mismos mediante el análisis de la naturaleza de los reactivos (Reto 2).

Con lo anterior los alumnos formulan y proponen una generalización o modelo acerca de los procesos químicos que ocurren durante una titulación y adquieren experiencia práctica de la técnica mediante la repetición de la misma.

Conclusiones y reflexiones finales

El protocolo “Introducción a la titulación química” permite el acercamiento de los alumnos a la técnica de titulación de una manera semi-estructurada que, al mismo tiempo, desarrolla sus habilidades de pensamiento.

Al implementar este protocolo los estudiantes en el LQGII comprenden los aspectos esenciales de la titulación, mejoran sus habilidades experimentales, emplean datos, información recabada y sus resultados para desarrollar el pensamiento crítico. Se hace énfasis en una correcta manipulación del equipo y una buena comprensión de los aspectos básicos de la titulación química, que será indispensable para el estudio de los temas abordados en el programa de la asignatura y a lo largo de la licenciatura.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a la DGAPA por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos PAPIMES PE211016, PE210917 y PE214418 de la Facultad de Química.

Referencias de consulta.

Brown, T., LeMay, E., Bursten, B., *et. al.* (2009) *Química La ciencia central*. Decimoprimer edición. México. Pearson Educación. pp. 150-151.

Harris, D. (2007) *Quantitative Chemical Analysis*. Seventh edition. United States of America. W. H. Freeman and Company. pp. 121-122

Facultad de Química (2018) *Planes y programas de estudio* <<https://quimica.unam.mx/ensenanza/licenciaturas-de-la-facultad-de-quimica/presentacion/>> Última consulta el 24 de abril de 2018

Del Carmen, L. (2000) Los trabajos prácticos. Perales, F. J. y Cañal, P., *Didáctica de las ciencias experimentales*. Editorial marfil: Alcoy, España. pp. 49-65

Nieto, E. y Chamizo J.A. (2013) *La enseñanza Experimental de la Química*. Las experiencias de la UNAM. UNAM pp. 217.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Familiarización de la infraestructura del laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios y descripción de la dinámica de trabajo.

Paola Molina Sevilla, José de la Rosa Canales y Rafael Navarro- González.

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Cd México. Tel. 56-22-46-60 ext. 2229. navarro@nucleares.unam.mx.

Resumen

Se diseñó una práctica experimental para el curso denominado de “Búsqueda de Vida en Marte” que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la licenciatura en Ciencias de la Tierra (Ciencias espaciales), en la cual se enseña las medidas de seguridad para el manejo de gases comprimidos y al vacío, así como la operación de líneas de distribución de gases, equipos de mezclado de gases para la preparación de atmósferas y bombas de vacío. Además, se da a conocer las medidas de protección personal y las medidas adicionales de seguridad para trabajar en un laboratorio de química con el manejo de reactivos químicos. A los estudiantes se les solicita un cuestionario previo relacionado con el funcionamiento de bombas de vacío, manejo de gases criogénicos, manejo de cilindro de gases comprimidos, uso del código de colores (diamante de la NFPA), así como, las medidas de seguridad para el trabajo en un laboratorio de química. Se hace el uso de diversos recursos didácticos. Al final se solicita un reporte de la práctica el cual incluye un cuestionario relacionado con el trabajo experimental.

Agradecimientos: Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Introducción

En el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios planetarios se realiza investigación de carácter teórico-práctico, estudiando aspectos atmosféricos y planetarios entre los que destacan: química de altas energías en la troposfera de Titán; fisicoquímica de relámpagos de tormenta y erupciones volcánicas; y su impacto en el origen y evolución de la vida; formación de compuestos orgánicos en ambientes hidrotermales de Europa; búsqueda de suelos análogos marcianos en la Tierra; búsqueda de vida y terraformación en Marte. Por lo que es necesario conocer las medidas, así como el manejo de reactivos químicos y el equipo con el que se cuenta.

Cabe señalar que en la mayoría de los experimentos antes señalados involucran el manejo de gases, por lo que es esencial el saber los cuidados que se deben de tener al estar utilizándolos y los riesgos que esto implica. Por lo que en esta práctica se pretende dar a conocer las medidas de seguridad básicas, el manejo de tanques de gases comprimidos, normas personales, normas para la utilización de productos químicos, normas para la utilización de instrumentación, normas para residuos y normas de emergencia, y las normas que regulan el comportamiento que se debe de seguir en el laboratorio de Química de plasmas y estudios planetarios que es donde se estarán desarrollando la parte experimental del curso “Temas Selectos en Ciencias Espaciales I” de la carrera en Ciencias de la Tierra.

Objetivo

Diseñar una práctica para identificar los posibles riesgos que se tienen al manejar gases comprimidos, líquidos criogénicos, sistemas de vacío. Identificar bajo qué condiciones los gases muestran un comportamiento ideal.

Procedimiento Experimental

Se utilizará material audiovisual que indicará la información básica para el manejo y almacenamiento de gases comprimidos. Se solicitará a los alumnos indicar las normas de seguridad en un laboratorio de química y se designará a un par de alumnos para describir el diamante NFPA, sus características e importancia, de acuerdo a su investigación previa.

Se llevará a los alumnos al área de almacenamiento de los gases comprimidos, a fin de corroborar que se cumplen las normas. Se hará una actividad lúdica, a fin de que los alumnos identifiquen los elementos de seguridad, la simbología, y el manejo de elementos de seguridad para el almacenamiento de tanques de gas comprimido; guantes, mandil y careta para el manejo de líquidos criogénicos; uso de máscaras de filtro de aire y la identificación de tipos de filtros. Identificar las partes que conforman un tanque de gas comprimido, su etiquetado, tipos de conexiones y la forma adecuada de transporte.

Posteriormente se llevará a los alumnos al laboratorio a fin de que ellos comprueben que se cuenta con todas las normas de seguridad, para identificar tuberías, extintores, salidas de emergencia y sus señalamientos. Así mismo, si se encuentran otros elementos de seguridad como mantas contra incendio, botones de alarma o pánico, regaderas entre otros. Se promoverá hacer un breve simulacro en caso de un siniestro de como evacuar las instalaciones, así como la importancia de conocer las hojas de seguridad y que medidas deben tomarse respecto al tipo de gas que se utilice.

A continuación, se describen brevemente las normas de seguridad a seguir un laboratorio de investigación:

Normas personales: Los alumnos deberán portar zapatos cerrados, bata de algodón, guantes de nitrilo y lentes de seguridad, así como en el caso de tener cabello largo, éste deberá de llevarse recogido. No se permite el consumo de alimentos y bebidas dentro del laboratorio. La bata debe portarse solo dentro de los laboratorios para asegurar que no se contamine con agentes externos.

Normas de utilización de productos químicos: El alumno debe evitar el contacto de las sustancias con la piel, y antes de realizar la práctica se debe tener la ficha de seguridad de las sustancias a utilizar, para conocer su toxicidad y medidas de seguridad para su manejo, verificando que el código de colores corresponda a la investigación previa.

Normas para residuos: Todos los residuos que se generen durante la práctica deberán almacenarse en contenedores debidamente etiquetados, indicando composición, fecha, y responsable de la práctica. Indicando si es posible hacer algún pretratamiento para ser desechados y/o reciclado, o bien deba ser almacenado temporalmente para que una empresa autorizada se haga cargo de la disposición final de los residuos peligrosos.

Normas de emergencia: Debido a los recientes acontecimientos vividos en la Ciudad de México, consideramos que se debe implementar en todo laboratorio una serie de reglamentos a seguir en caso de una emergencia, ya sea por sismos, incendios o derrame de alguna sustancia química, bajo esas consideraciones. Se ha formulado un protocolo de emergencia los profesores junto con los alumnos deberán localizar al inicio de cada sesión los diferentes equipos de emergencia en el correspondiente laboratorio: Duchas, lava ojos, extintores, mantas ignífugas, botiquín, alarma de emergencia y salida de emergencia, código de colores de suministro de gas, agua y vacío. Así como asegurar que los accesos estén despejados en todo momento. Y en caso de evacuar el laboratorio, asegurarse antes de salir que se cierre la válvula neumática que impedirá el paso del gas desde sus contenedores a la línea de vacío. En caso de haber utilizado gas (LP) asegurarse de cerrar el suministro general. Si se han utilizado parrillas de calentamiento, apagar o desconectar. Salir de forma ordenada siguiendo en todo momento las instrucciones que haya impartido el profesor.

Por norma, la señalización de las salidas de emergencia son letreros verdes con flechas blancas que indican la ruta óptima de evacuación. Existen botones de pánico que se encuentran en los pasillos del instituto para activarse ante alguna emergencia. También están las alarmas de incendio, las mantas ignífugas y los extintores que permiten actuar de manera eficiente si llegara a suceder algún percance con fuego en el laboratorio. Respecto a la tubería el gas LP se puede identificar por el color amarillo.

Manejo de línea de vacío

La línea de vacío se utiliza principalmente para manipular productos que son inestables al aire o a la humedad. En el laboratorio se utiliza para llenar reactores con las mezclas gaseosas que simulan atmosferas planetarias. Por lo que está conectada a una consola, en la cual se puede monitorear varios sensores de presión y temperatura.

Manejo de gases comprimidos

En esta práctica se aprendió a manejar los tanques de gases comprimidos, para su transportación los tanques de gases deben colocarse en un carrito transportador de manera cuidadosa, sujetando el tanque para que no pueda caer y degollar la válvula que pudiera provocar que el tanque salga disparado debido a la alta presión del gas provocando un accidente. La zona donde se almacena debe estar bien ventilada y los tanques deben estar aterrizados a tierra, para que en el caso de gases inflamables no puedan provocar una chispa, provocando una explosión. Al trabajar con gases es importante controlar la temperatura de almacenamiento, regular la presión a la que se suministra el gas al laboratorio, que los tanques no se encuentren expuestos a fuentes inflamables y tener un control de válvulas aseguradas con el mantenimiento necesario.

Manejo de líquidos criogénicos

En el caso del manejo de líquidos criogénicos se debe de utilizar una careta protectora, un mandil y guantes que resistan las bajas temperaturas a las que se encuentran los líquidos criogénicos ya que si nuestra piel está en contacto con estas sustancias pueden generarse quemaduras graves.

Discusión

En esta práctica se aprendieron y revisaron las normas generales del comportamiento y uso de un laboratorio, específicamente se aprendió las que se deben de seguir en el laboratorio de química de plasmas y estudios planetarios ya que en él se utilizan gases, líquidos criogénicos, equipos como líneas de vacío y varias sustancias que requieren de un buen manejo para no aumentar el riesgo de sufrir un accidente al estar trabajando con ellas.

De acuerdo con lo planteado en el presente trabajo, la manera de ir dando la información de forma teórica y luego generar la experiencia hace que el alumno retenga con mayor facilidad la información, lo cual se ve reflejado en los reportes, y en el cuidado que tiene el alumno al manejar reactivos y sustancias que pudieran generarle un riesgo.

Por otro lado, al incluir las normas de emergencia e incluir un caso hipotético de emergencia, hace que el alumno tenga presente instintivamente las otras normas, por ejemplo, el hecho de cerrar las llaves, no dejar nada que obstruyan las salidas, tener presente las rutas de evacuación, si es el caso resguardar o colocar material peligroso que pudiera derramarse en un sitio seguro para no generar un problema mayor. El realizar esta actividad se vio reflejado en el actuar de los alumnos, durante el sismo del 19 de septiembre de 2017, ya que nos encontrábamos realizando una práctica, al percatarnos de la situación uno de los alumnos fue directo al botón de paro de emergencia de la línea de vacío, otro fue a la puerta tal como lo habíamos ensayado, para evacuar a sus compañeros, mientras los profesores cerrábamos algunas conexiones y apagábamos algunos equipos. Los alumnos permanecieron en calma, evacuando el edificio por la ruta correcta, siendo que fuimos los primeros en llegar a la zona de seguridad.

Conclusiones

La práctica cumplió con el objetivo de mostrar a los estudiantes, que las reglas de seguridad dentro de cualquier laboratorio deben seguirse para resguardar la seguridad personal así como la de otras personas e incluso para el cuidado del mismo laboratorio, pues en él se llevan a cabo importantísimos trabajos. Los objetivos de esta práctica sí se cumplieron pues en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios se observó que en efecto, se cuentan con las medidas de seguridad adecuadas para el trabajo experimental. El uso de gases también debe hacerse de una manera adecuada. También se observó que los cilindros de gas se encuentran en un lugar adecuado; con ventilación, bien resguardados y además están etiquetados y se tiene un correcto manejo de estos.

Agradecimientos: Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Bibliografía

Dodd, R. E. (1965). Química inorgánica experimental: Una guía de trabajo de laboratorio. Barcelona: Reverte.

OCDE, (1998). Documento de Consenso sobre Buenas Prácticas de Laboratorio. Aplicación de las Buenas Prácticas de Laboratorio a los estudios de Campo. París 1999. Recuperado de [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(99\)22&doclanguage=es](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(99)22&doclanguage=es)

Manual de Seguridad para el manejo de gases. México 2006. Recuperado de <http://www.meridiano87.com.mx/descargas/manualgases01.pdf>

Video: Seguridad Industrial, manejo y almacenamiento de gases comprimidos. 2014. Recuperado de <https://www.youtube.com/watch?v=HRsIEomWWF4>

Guía para una adecuada selección de reguladores. Pro Star Platinum, Praxair. 2013 <http://www.praxair.com.mx/-/media/documents/brochures-and-specification-sheets/industries/guia-de-reguladores-555kb.pdf?la=es-mx>

X. GUARDINO, ET AL. Seguridad y condiciones de trabajo en el laboratorio Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Madrid 1992. Recuperado de http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTécnicas/NTP/Ficheros/401a500/ntp_432.pdf

Guía para la prevención de Riesgos Laborales en Laboratorios de Medio Ambiente. Centro Tecnológico de Energía y del Medio Ambiente. Instituto de Seguridad y Salud Laboral. Región de Murcia 2011. Recuperado de <file:///C:/Users/Paola/Downloads/89927-Gu%C3%ADa%20PRL%20LabMA%202012%20.pdf>

Seguridad en los laboratorios Químicos Académicos. Vol.1. Prevención de accidentes para estudiantes Universitarios. Editor Jay A. Young. Publicación de la Sociedad Americana de Química, ACS Committee on Chemical Safety 2002. Recuperado de <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/about/governance/committees/chemicalsafety/publications/seguridad-en-los-laboratorios-químicos-académicos-00e9mico.pdf>

Pocket Guide to Chemical Hazards. Publication Number 2005-149. Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH). USA 2007. Recuperado de <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2005-149/pdfs/2005-149.pdf>

Detección de carbonatos en estromatolito del lago de Alchichica y su comparación con carbonatos sintetizados en el laboratorio por análisis TGA-DSC-MS

Rafael Navarro- González, Paola Molina Sevilla y José de la Rosa Canales

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacan, C.P. 04510, Cd México. Tel. 56-22-46-60 ext. 2229. navarro@nucleares.unam.mx.

Resumen

Se diseñó una práctica experimental para el curso titulado “Búsqueda de Vida en Marte” que se imparte en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, en la licenciatura en Ciencias de la Tierra (Ciencias espaciales), en la cual se utiliza la técnica de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas para la identificación de carbonatos. Se basa en que cuando una muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, puede perder o ganar masa, así como sufrir intercambio de energía, ya sea almacenando calor (procesos endotérmicos) o liberándolo (procesos exotérmicos). Durante estas transformaciones es posible analizar los gases consumidos o emitidos por la muestra mediante espectrometría de masas. De esta manera es posible identificar la presencia de carbonatos. Por otro lado, los estudiantes sintetizan carbonatos a partir de la precipitación de CO₂ atmosférico, los cuales se analizan por TGA-DSC-MS, para comparar posteriormente con la muestra de estromatolito y una muestra estándar de MgCO₃. A los estudiantes se les solicita un cuestionario previo relacionado con las técnicas, los proyectos de NASA para la determinación de minerales de origen sedimentario, así como, un reporte al terminar la práctica el cual incluye un cuestionario relacionado con el trabajo experimental.

Agradecimientos:

Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Introducción

En marzo de 2008, el módulo de descenso Phoenix, el cual amartizó en el ártico Marciano, determinó la presencia de percloratos al analizar el suelo marciano (Smith et al., 2014). La presencia de percloratos interfirió en la detección de nitratos en un extracto de sales del suelo marciano, y por otro lado condujo a la combustión de posibles orgánicos en la superficie de Marte. Los resultados se encaminaron a utilizar una nueva estrategia de la NASA denominada “seguir el agua”, para la detección de zonas habitables para la vida como la conocemos, es decir determinar la historia geológica de cualquier ambiente que haya tenido agua líquida, ingredientes químicos y fuentes de energía que pudieran haber mantenido sistemas vivos, explorando materiales de corteza en busca de cualquier evidencia de vida pasada o presente. Para alcanzar estos objetivos se requiere de la aplicación de metodologías que faciliten el estudio de los minerales y la presencia de materia orgánica en el regolito marciano (Smith et al, 2008; 2014) De acuerdo a las más recientes investigaciones, existe evidencia de carácter geológico y geomorfológico que apuntan a que existió agua líquida en la superficie marciana, quizás por largos periodos de tiempo. Los recientes análisis realizados por la sonda *Mars Science Laboratory* (MSL) en la bahía Yelloknife, detectaron arcillas y venas de sulfato de calcio (CaSO₄) que sugieren un ambiente lacustre (Grotzinger et al., 2013). De haber existido estos cuerpos de agua en la superficie marciana, se pudieron generar depósitos de carbonatos de origen sedimentario. Por lo que, determinar su existencia y composición daría las pistas necesarias para determinar las condiciones climáticas preexistentes. Con ello, se ha planteado la posibilidad de encontrar estructuras

similares a los estromatolitos, lo que podría indicar la presencia de vida presente o pasada; ya que en la Tierra son la evidencia de vida más antigua.

Los estromatolitos son estructuras órgano-sedimentarias laminadas de origen microbiano (principalmente cianobacterias y algas), que crecen verticalmente por la acumulación de capas de carbonatos, materia orgánica y sedimentos de todo tipo. En las más recientes misiones espaciales como Phoenix y Curiosity, se han utilizado técnicas térmicas para la detección de minerales sedimentarios. Se propone una práctica en la que se utiliza termogavimetría-calorimetría diferencial de barrido acoplado a espectrometría de masas (TGA-DSC-MS), para identificar carbonatos y dilucidar su origen (biótico y abiótico). La técnica consiste en calentar una muestra para observar diferentes pérdidas de masa debido a la descomposición térmica de los minerales presentes, que a su vez generan gases que ayudan en la identificación y diferenciar su origen. El estromatolito proviene del lago Alchichica, conformado por carbonato de magnesio (MgCO_3), para validar la técnica, se analiza un reactivo estándar bajo las mismas condiciones.

Objetivo

Diseñar una práctica para identificar carbonatos en un estromatolito y una muestra de origen atmosférico, utilizando TGA-DSC-MS, replicando el protocolo de análisis de la misión Curiosity. Para el curso Temas Selectos en Ciencias Espaciales I “Búsqueda de Vida en Marte”, el cual se imparte en la Facultad de Ciencias, UNAM, dentro del plan de estudios de la carrera de Ciencias de la Tierra, orientación en Ciencias espaciales.

Procedimiento Experimental

La práctica se divide en tres secciones a) Síntesis de MgCO_3 a partir del burbujeo de aire atmosférico a una solución saturada de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$. b) Análisis de las muestras (estromatolito del Alchichica, el MgCO_3 atmosférico y el MgCO_3 reactivo estándar), por el sistema TGA-DSC-MS. c) Análisis de resultados, a partir del termograma obtenido del análisis TGA-DSC-MS del MgCO_3 estándar, determinar el patrón de descomposición y compararlo con las muestras del estromatolito y el carbonato atmosférico, determinar que procesos ocurren en cada caída de masa por medio de MS-DSC

Para la síntesis del Síntesis de carbonato atmosférico, se utilizará una bomba de aire para pecera (comercial), con mangueras y filtro, una probeta de vidrio de 10 cm de diámetro y un metro de longitud, de tal forma que pueda ensamblar el dispositivo de la figura 1A. Por otro lado se prepara 500 mL de solución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se coloca en la probeta, así como un electrodo de vidrio para monitorear el pH. Se encienden las bombas difusoras de aire, asegurándose que las mangueras estén correctamente conectadas y la difusión del aire sea lo mejor posible. Cuando se haya dado un cambio significativo en el pH, se apaga la bomba de difusión, se trasvasa la solución a un vaso para colocarla en la estufa a 110°C hasta que se evapore totalmente el agua. Obteniéndose así el carbonato seco.

Para el análisis de las muestras, se utiliza un equipo de la técnica de Termogravimetría-Calorimetría Diferencial de Barrido- Espectrometría de Masas (TGA-DSC-MS) en un equipo de la marca Netzsch, modelo STA 449 F1 Jupiter, que consiste en una microbalanza semi analítica en un horno de carburo de silicio, el cual opera desde temperatura ambiente hasta 1600°C , acoplado a un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo (MS) (Netzsch, QMS 403 D Aëolos) mediante una interface capilar de cuarzo-vidrio de 75 μm de diámetro calentada a 200°C (Figura 1B). Las muestras de carbonatos del estándar, atmosférico y el estromatolito son molidas en mortero de agata y se pesan aproximadamente 10 mg, dentro de un crisol de alumina de alta pureza, la muestra es colocada en el portamuestras del TGA.

Previo al análisis, se realiza vacío al horno de calentamiento del equipo (TGA-DSC-MS) hasta alcanzar una presión de aproximadamente 6 milibares, posteriormente de presuriza el horno con nitrógeno de alta pureza (99.999%) que fue repetido dos veces. La rampa de temperatura que se utilizó en el sistema TGA-

DSC fue de 20 °C/min desde 30 °C hasta 1420 °C, manteniendo una atmósfera inerte mediante el flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Los gases y volátiles liberados son llevados al espectrómetro de masas cuadrupolar donde son ionizados por impacto electrónico (70 eV) y analizados en modo selectivo de iones.



Figura 1A) Sistema diseñado para la síntesis de $MgCO_3$ atmosférico a partir del burbujeo de una solución saturada de $Mg(OH)_2$. B) Sistema acoplado de análisis TGA-DSC-MS

Análisis de Resultados

A partir del termograma obtenido del análisis TGA-DSC-MS del $MgCO_3$ estándar (Figura 2^a). Se observan dos pérdidas de masa (línea roja), entre los 350-450°C, muy características debidas a la descomposición térmica (ampliamente reportadas en la literatura), relacionadas con la liberación de CO_2 (ion 44), asimismo se liberan otros iones pertenecientes a la pérdida de del agua (ion16, 17 y 18). Estos resultados se toman como base para realizar el análisis del carbonato obtenido por síntesis (atmosférico) y el proveniente del estromatolito.

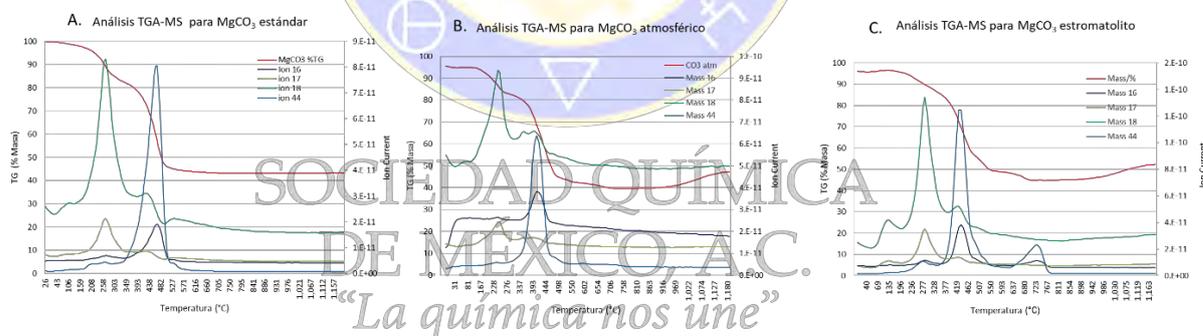


Figura 2. Termogramas obtenido del análisis de carbonatos durante la práctica A) $MgCO_3$ estándar, B) $MgCO_3$ atmosférico y C) $MgCO_3$ proveniente del estromatolito

El patrón de descomposición del $MgCO_3$ atmosférico (Figura 2B) es muy similar al estándar, se muestra la descomposición en dos etapas, la primera puede asociarse a la pérdida de humedad por los iones involucrados y la segunda de 350-450°C, es producto de la descomposición del CO_3 (ion 16 y 44). Por otro lado, el estromatolito presenta una tercera pérdida que es relacionada a la presencia de la materia orgánica por la liberación de CO_2 (ion 44), como puede apreciarse en las figuras 1C.

Conclusiones

La práctica cumplió con el objetivo de mostrar a los estudiantes, que la técnica TGA-DSC-MS resulta ideal para detección e identificación de carbonatos en al menos dos tipos de muestras ambientales, en las que adicionalmente se detectó material orgánico. Debido al grado de pureza y cristalinidad de los carbonatos precipitados abaten el punto de descomposición, mientras que debido a las impurezas y la presencia de

materia orgánica en la muestra del estromatolito se incrementa la temperatura de descomposición. Lo que demuestra que es una técnica confiable para identificar minerales en suelos de Marte

Agradecimientos: Al programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME por el apoyo al proyecto PE103216 denominado Curso teórico/práctico sobre búsqueda de vida en Marte.

Bibliografía

Stern, J. et al. 2015. Evidence for indigenous nitrogen in sedimentary and aeolian deposits from the Curiosity rover investigations at Gale crater, Mars. PNAS. 112, 4245-4250.

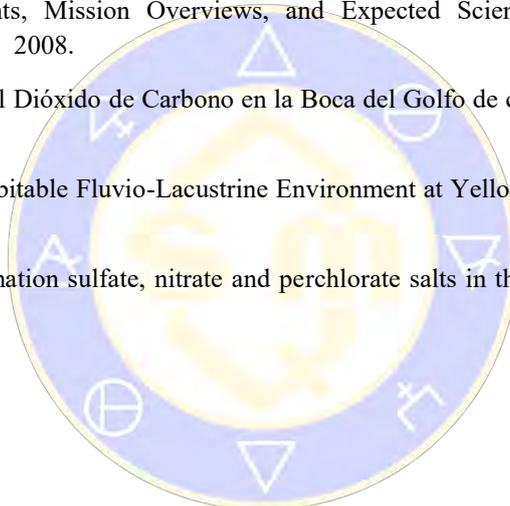
Orofino, V., A. Blanco, M. I. Blecka, S. Fonti, and A. Jurewicz, Carbonates and coated particles on Mars, Planetary and Space Science, 48, 1341-1347, 2000.

Smith, P. H., et al. 2008. Introduction to special section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization Experiments, Mission Overviews, and Expected Science, Journal of Geophysical Research, vol. 113, E00A18, 2008.

de la Rosa, J., El Sistema del Dióxido de Carbono en la Boca del Golfo de California, Tesis, UNAM-FQ, 1998.

Grotzinger, J.P. et al. A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. Science 343.1-18, 2013.

Smith, M.L., et al. The formation sulfate, nitrate and perchlorate salts in the martian atmosphere. Icarus 231, 51-64. 2014.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Incorporación y análisis crítico de textos divulgativos como una aproximación en la enseñanza de la nanotecnología en las clases de química del bachillerato

Jorge Meinguer Ledesma, *Institución:* ENCCH-Sur, UNAM

En este trabajo se describe una estrategia de lectura en formato digital, la cual fue implementada a dos grupos de estudiantes que cursaban la asignatura de Química IV en el CCH-Sur con la finalidad de comunicar aspectos relevantes sobre la nanotecnología del carbono. Una temática de frontera con amplia relevancia tecnológica y social. La propuesta metodológica consistió en un análisis amplio y reflexivo de un texto divulgativo extraído del portal electrónico de la editorial *¿cómoves?* para promover una interpretación crítica sobre el tema. Se discute los alcances de la estrategia de lectura aplicada y sus implicaciones en el fomento de una cultura científica en la educación química preuniversitaria.

Introducción

Hoy en día, el discurso educativo en materia científica ha dado un giro importante hacia una formación ciudadana, la cual otorgue jerarquía al desarrollo de aptitudes que favorezcan la participación crítica e informada en materia de ciencia y tecnología. En este marco, es necesario que se promueva durante el proceso de enseñanza la comprensión de la interacción dinámica que se da entre ciencia, tecnología, sociedad y ambiente (CTSA). Una forma de conseguir lo anterior, es mediante la lectura y el análisis crítico de textos provenientes del campo de la comunicación pública de la ciencia, ya que este tipo de publicaciones suelen abordar temáticas científicas que afectan al individuo como ciudadano, esto es, como una persona con voz, derechos, intereses y responsabilidades.

Algunos autores han propuesto utilizar la ciencia que se comunica en los medios para fomentar habilidades de pensamiento crítico en las aulas (Norris y Phillips, 2003; McClune y Jarman, 2010; Oliveras y Sanmartí 2009). La idea de promover el pensamiento crítico hacia el discurso mediático sobre ciencia y tecnología se fundamenta en tres razones. La primera de ellas se relaciona con el hecho de que estos recursos textuales representan una de las vías principales con las que los estudiantes mantendrán contacto con el desarrollo científico fuera de las aulas e independientemente de su grado escolar o perfil profesional. La segunda, con que suelen abordar temáticas de frontera que además de dotar de actualidad al proceso de enseñanza de las disciplinas científicas son de interés público o ciudadano, pues su análisis involucra la consideración de derechos, intereses y obligaciones. Finalmente, la tercera se asocia con la alta carga de subjetividad que caracteriza al discurso mediático en general, una cuestión que puede moldear malintencionadamente las opiniones e inclusive las acciones de las personas. Por consiguiente, resulta crucial preparar a los alumnos desde la escuela para interpretar meticulosa y reflexivamente este tipo de fuentes, así como para usar la información consultada responsablemente (Meinguer, 2016).

En este trabajo, el logro de un posicionamiento crítico se relaciona con la capacidad de emprender una negociación interactiva entre el texto, el contexto y las ideas previas del sujeto lector. Un logro epistémico que favorece la construcción de un entendimiento coherente, profundo y reflexivo de un contenido o temática en cuestión (Paul y Elder, 2006). Para impulsar el desarrollo de elementos de pensamiento crítico a través de la lectura es necesario formar en los estudiantes un escepticismo saludable, el cual no solamente potencie la internalización organizada de información sino también, la capacidad de poner en relieve su veracidad y contrastar diferentes puntos de vista. El uso de recursos provenientes de los medios de comunicación para fomentar habilidades relacionadas con la consulta, manejo e interpretación crítica de la información es una labor ampliamente reconocida en tratados educativos relativamente recientes (UNESCO, 2006; OCDE, 2010).

La temática disciplinar que guió el proceso de lectura crítica fue la nanotecnología del carbono (NC), un área de investigación de frontera que, al estar centrada en uno de los elementos químicos más

representativos—el carbono—, su comunicación resulta apremiante y pertinente en la enseñanza de la química a todos niveles. Entre las bondades que se asocian con la comunicación de este tema, se puede mencionar que permite mostrar a los estudiantes como la investigación en torno al icónico carbono ha tomado nuevas directrices y el importante papel que juega la química en el avance de la nanotecnología en general. Cuestiones que dotan de actualidad al proceso de enseñanza de esta ciencia y promueven la construcción de aprendizajes significativos. Otro aspecto a resaltar es que al ser una línea de investigación emergente con fuertes implicaciones tecnológicas, éticas y sociales puede dar lugar al debate, así como a la participación informada. Aspectos inherentes a la formación de una cultura científica (Pardo, 2014).

Metodología

En la estrategia de lectura crítica reportada en este trabajo se siguió una metodología que comprendió cuatro etapas: 1) la selección de un artículo divulgativo para la comunicación del tema, 2) la elaboración de una estrategia de análisis textual basada en el método *CRITIC* (Oliveras y Sanmartí, 2009: 2012), 3) la aplicación de la planeación didáctica con dos grupos que cursaban la asignatura de Química IV el CCH-Sur y 4) la discusión de resultados.

La aplicación de la estrategia de lectura se llevó a cabo en tres sesiones de dos horas (6 horas totales) con dos grupos del CCH-Sur que cursaban el cuarto curso de química que se imparte en esta institución, el cual es de naturaleza propedéutica y está centrado en el estudio de la química del carbono —en la tabla 2 se describen las actividades realizadas en cada sesión—. El esquema didáctico que se siguió en el proceso de análisis textual estuvo basado en el trabajo cooperativo en pequeños grupos, el diálogo y la mediación docente como una vía en la autorregulación del aprendizaje, esto es, en estrategias pedagógicas abiertas, flexibles y horizontales acordes con la enseñanza del pensamiento crítico (Alvarado, 2014).

Como se puede observar en la tabla 1, los dos grupos atendidos permitieron organizar 11 pequeños equipos de trabajo integrados en su mayoría por cuatro integrantes, cuyo desempeño fue la base para valorar actividades cooperativas (n=11). Las evidencias de aprendizaje del trabajo cooperativo fueron dos documentos en formato *Word* compartidos en la plataforma *Google-Drive* y una línea de tiempo sobre la NC elaborada con el software *Piktochart*. Por su parte, el trabajo individual estuvo orientado en promover la argumentación hacia el tema mediante la elaboración de un ensayo final, la muestra total de alumnos participantes fue de 45 alumnos (N=45). El lugar de la implementación de la secuencia didáctica fue el laboratorio de computo II del CCH-Sur.

Tabla 1. Características de la muestra de estudiantes encuestados en la comunicación de las NC

Grupo	Turno	Edad promedio	Integración por genero	Total	No. de equipos de trabajo
I (675)	Vespertino	17 años	16 varones; 8 mujeres	24 alumnos	6
II (678)	Vespertino	18 años	14 varones; 7 mujeres	21 alumnos	5
Totales			30 varones; 15 mujeres	45 alumnos	11

Resultados

Al revisar las evidencias de aprendizaje compiladas se encontró que, la mayoría de los estudiantes pudo identificar correctamente la autoría del material de lectura utilizado, así como su procedencia editorial. Sin embargo, cuando explicitaban sus ideas sobre la naturaleza de la fuente donde se extrajo el texto—revista *¿Cómo ves?* de la UNAM—, la mayoría de los equipos no pudieron explicar con claridad su función

divulgativa. Las asociaciones conceptuales más recurrentes que se establecieron en relación con el tema central presente en la publicación fueron la noción de alotropía, de nanotecnología—previamente discutida en clase— y las propiedades fisicoquímicas del elemento carbono.

En la mayoría de los elementos presentes en el instrumento de análisis se obtuvo un desempeño escolar que fue ubicado en un nivel intermedio, según el baremo de evaluación del instrumento CRITIC. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en cada rubro del CRITIC y en la imagen 1 su representación gráfica.

Tabla 2. Media y desviación estándar de los resultados conseguidos con el CRITIC.

<i>CATEGORÍA</i>	<i>Promedio y desv. estándar obtenido</i>	<i>Forma de trabajo</i>	<i>Muestra (n)</i>
<i>CONSIGNA</i>	2.7 ± 0.48	Cooperativo	11
<i>ROL DEL AUTOR</i>	3.9 ± 0.51	Cooperativo	11
<i>INFORMACIÓN</i>	2.3 ± 0.53	Cooperativo	11
<i>TEST</i>	3.1 ± 1.03	Cooperativo	11
<i>IDEAS</i>	3.3 ± 1.06	Cooperativo	11
<i>Conclusión</i>	3.6 ± 0.82	Individual	45



Imagen 1. Representación gráfica de los resultados conseguidos con el CRITIC.

Como se puede observar en la imagen 1, en los elementos en los que se consiguió un desempeño bajo fueron el de *Consigna* e *Información*. En el primer caso este desempeño se debió a que esta categoría constituyó la fase de arranque de la metodología, por lo que los estudiantes se mostraron dubitativos con las actividades planteadas y cayeron en el vicio escolar de realizar resúmenes en lugar de respuestas elaboradas con una redacción propia a los reactivos presentes en esta etapa de análisis. En lo concerniente al elemento *Información* se observó que a los estudiantes les costó trabajo cuestionar algunas afirmaciones presentes en la publicación. No obstante, reconocieron problemáticas vinculadas con el tema, como es el caso de la

incertidumbre asociada con el tránsito del laboratorio al plano industrial de las nanoestructuras estudiadas en el texto.

En materia de argumentación se observó al revisar los ensayos compilados de forma individual (n=45) que, los estudiantes mostraron indicios de arribar a una opinión informada sobre el tema, ya que fueron capaces de adoptar una postura sobre la relevancia que posee el estudio de la NC en el curso de química y defenderla. No obstante, se observó poco uso de información disciplinar en la elaboración de argumentos, dificultad para discutir disensos o información delicada en torno el tema, así como habilidades limitadas de redacción, sobre todo en lo que respecta a coherencia al exponer ideas. Un problema que no es propio de la enseñanza de la ciencia ni del Colegio de Ciencias y Humanidades ni de la UNAM, sino del sistema educativo nacional a todos niveles.

Por otra parte, gracias a mostrar la relación CTS-A al problematizar el REA, los alumnos identificaron la conexión existente entre las insólitas propiedades que exhibe el carbono en la escala nano con el diseño y fabricación de nuevos productos tecnológicos—superconductores, baterías más eficientes, recubrimientos, fármacos inteligentes entre otros—, el financiamiento que recibe esta línea de investigación, el número de patentes que está generando y el tipo de beneficios que puede generar en el ramo ambiental. Lo anterior, coadyuvó a ofrecer una imagen de la química del carbono como un área útil y confiable en la resolución efectiva de problemas y a que los estudiantes arribaran aprendizajes significativos.

Aportaciones y conclusiones

Como conclusión se puede aseverar que fomentar una respuesta crítica de la ciencia que se comunica en los medios a través de la lectura en soportes digitales, es una labor que hace posible que los estudiantes desarrollen aprendizajes que permitan mejorar su comprensión de su entorno tecnológico, ambiental y sociocultural, que adquieran habilidades en el manejo de información y la comunicación de ideas, así como disposiciones para el diálogo y la participación social informada. Todos ellos, logros intelectuales que configuran una genuina cultura científica.

En cuanto al Método CRITIC, este resultó efectivo para organizar el trabajo escolar en torno a la lectura y promover la construcción de aprendizajes significativos sobre la nanotecnología del carbono. Sin embargo, adolece de actividades e indicadores para dar seguimiento al aprendizaje actitudinal. Un aspecto que se considera clave en la enseñanza del pensamiento crítico. En lo relativo al trabajo con las TICs, se corroboró que, si su uso responde a un esquema de trabajo didáctico planificado y responsable, agilizan el proceso de decodificación textual, potencian el desarrollo de habilidades relacionadas con el manejo de información y son un medio que incentiva actitudes positivas en el proceso de lectura. Por consiguiente, se comparte la idea expresada por el filósofo Daniel Cassany (2010), según la cual, si la escuela tiene como objetivo preparar a los jóvenes para el futuro, entonces debe otorgar mayor importancia al trabajo con herramientas digitales, sin que esto signifique el abandono de fuentes y recurso tradicionales.

Referencias

Cabero, J. (2015). Reflexiones educativas sobre las tecnologías de la información y la comunicación (TIC). *Tecnología, Ciencia y Educación.*, 1, 19-27. Recuperado de:

https://idus.us.es/xmlui/bitstream/handle/11441/32285/Reflexiones_educativas_sobre_las_Tecnolo.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Cassany, D. (2010). Diez claves para enseñar a interpretar, en Ministerio de Educación, *Leer para aprender. Leer en la era digital*, Recuperado de: <https://sede.educacion.gob.es/publiventa/ImageServlet?img=13939.pdf&D=OK>

Alvarado, P. (2014). E de desarrollo del pensamiento crítico: una necesidad en la formación de los estudiantes universitarios, *DIDAC* (nueva época), núm. 64, 10-17. Recuperado de:

http://revistas.iberomexico.mx/didac/articulo_detalle.php?id_volumen=18&id_articulo=216

Herrera, A. (2008). La situación de la enseñanza del pensamiento crítico. Pasado, presente y futuro de la enseñanza del pensamiento crítico en México, *Razón comunicada V/ Ergo* (Nueva época), 15-50. Recuperado de:

<https://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/36599/1/2008215.pdf>

McClune, B., & Jarman, R. (2010). Critical reading science-based news reports: Establishing a knowledge, skills and attitudes framework. *International Journal of Science Education*, 32(6), 727–752.

Meinguer, J. (2016). La lectura crítica de las cuestiones socio-científicas en los medios de comunicación. *Eutopía*, 9(25), 53-61. Recuperado de:

<http://www.revistas.unam.mx/index.php/eutopia/article/view/58016>

Norris, S., Phillips, L., & Korpan, C. (2003). University students' interpretation of media reports of science and its relationship to background knowledge, interest, and reading difficulty. *Public Understanding of Science*, 12(2), 123-145.

Oliveras, B., Bargalló C., y Sanmartí, N. (2012). Aprender a leer críticamente, *Alambique Didáctica de las Ciencias Experimentales*, (70), 37-45. Recuperado de:

<http://gent.uab.cat/conxitamarquez/sites/gent.uab.cat.conxitamarquez/files/aprender%20a%20leer%20criticamente%20la%20polemica%20de%20los%20banyadores%20speedo.pdf>

Oliveras, B. Sanmartí, N. (2009). La lectura como medio para desarrollar el pensamiento crítico, *Educación Química*, vol. 20(1), 233-245. Recuperado de: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v20s1/v20s1a5.pdf>

Paul, R. & Elder, L. (2006). *The Miniature Guide to Critical Thinking-Concepts & Tools*. The Foundation for Critical Thinking. Recuperado de: https://www.criticalthinking.org/files/Concepts_Tools.pdf

OCDE, (2010). *Habilidades y competencias del siglo XXI para los aprendices del nuevo milenio en los países de la OCDE* (traducción por ITE-España), Ministerio de Educación de España. Recuperado de: http://recursostic.educacion.es/blogs/europa/media/blogs/europa/informes/Habilidades_y_competencias_siglo21_OCDE.pdf

OECD. (2012). *Education Today 2013: The OECD Perspective*, OECD Publishing. Recuperado de: http://www.oecd-ilibrary.org/education/education-today_22190430

Pardo, R. (2014). De la alfabetización científica a la cultura científica: un nuevo modelo de apropiación social de la ciencia, en: Laspra, B., y Muñoz, E. (eds.), *Culturas Científicas e Innovadoras, Progreso Social*, 39-72, Eudeba, Buenos Aires.

Reviglio, A. (2014). Por qué y para qué enseñar nanotecnología en las escuelas, en Silvestri, S., Munuce, A. y Alassia, M., *Nanotecnología Hoy: el desafío de conocer y enseñar*, 159-183, Ministerio de educación de la Nación, Buenos Aires.

UNESCO. (2006). *Media education. A kit for Teachers Students, Parents and Professionals*, Paris, L'express. <http://unesdoc.unesco.org/images/0014/001492/149278e.pdf>

Código de honor como estrategia de intervención para disminuir los actos de deshonestidad académica

Celia Sánchez Mendoza¹, Carolina Flores Ávila², Luis Sánchez Graillet² & Luis Miguel Trejo Candelas²

¹Escuela Nacional Preparatoria No. 8, UNAM, ²Facultad de Química, UNAM

Correo electrónico: celia.sanchez@enp.unam.mx

Resumen

Como una estrategia de intervención para minimizar o reducir la deshonestidad académica (DA) dentro del aula se implementó la elaboración de un Código de Honor individual por parte de los estudiantes. Fue elaborado por 150 estudiantes, 70 entregaron su reflexión final al concluir el ciclo escolar y de estos se tomaron 25 para un análisis preliminar. Los valores implícitos en sus códigos fueron: responsabilidad, puntualidad, respeto, cooperación, compromiso y honestidad. Se encontró que el 50% hizo referencia a la honestidad en los exámenes, 33% afirmó que no copiaron, el 17% aceptó que copiaron. El 63% manifestó la conveniencia de plantear un Código de Honor. Consideramos que, para disminuir la deshonestidad académica es necesario que los estudiantes creen su propio código de honor y que se comprometan a seguirlo.

Introducción

La deshonestidad académica (DA) es un fenómeno preocupante y multifactorial en todos los niveles educativos del sistema escolar. Acciones como copiar tareas, decir mentiras para justificar alguna falta en clase, copiar durante un examen, sacar “acordeones”, utilizar celulares para obtener o intercambiar respuestas, etc., son cada vez más comunes (Sánchez-Mendoza et al, 2017).

Al tratar de consensuar ¿qué es un acto deshonesto?, se encuentran diferentes respuestas, lo que para algunos es un acto indebido, quizá para otros no. Pese a estas diferencias, los especialistas coinciden en identificar, por lo menos, cuatro conductas académicamente incorrectas: copiar en exámenes, el plagio, excusas falsas y deshonestidad en el uso de herramientas digitales. En este contexto la DA se define como cualquier comportamiento intencional en el proceso de aprendizaje del alumno, que viola los principios éticos con el propósito de obtener una calificación mayor o algún crédito académico específico, lo que constituye una violación a reglas o normas prescritas por las instituciones educativas. Es importante mencionar que hay investigaciones que demuestran que la figura del docente es de gran influencia, su ejemplo y su interés en ser, o no, una figura de autoridad moral, resulta fundamental en el comportamiento ético del grupo (Díaz-Méndez, 2009), por lo que, cuando el profesor favorece la comunicación clara y explícita de estas reglas en, por ejemplo, un código de honor o ética, sensibiliza al estudiante para lograr la máxima integridad académica en una institución dada (Vaamonde & Omar, 2008).

Exposición

Numerosos estudios (McCabe et al, 2001) indican que la DA disminuye en ambientes que tienen un código de honor. Así, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), publicó en julio de 2015 su código de ética con principios y valores para guiar la conducta de los universitarios (UNAM, 2015). Y aunque esto es necesario, no es suficiente con que exista un código de honor, si no está bien implementado e incrustado en la cultura estudiantil, docente y administrativa, para permitir comunicar la esencia y la importancia del mismo a los estudiantes, porque afectará tanto su vida académica como la profesional. En estos ambientes se sabe que los estudiantes son menos propensos a cometer o justificar DA. Y además de ser parte de una comunidad especial, podrían tener privilegios especiales como exámenes sin presencia de académicos, libre selección de fechas de exámenes, etc. (McCabe et al, 2001).

Estudios recientes (Wangaard, 2016) indican que el proceso de escribir un código de honor en una comunidad que está de acuerdo en un sistema de honor ayuda a disminuir la DA, a pesar de que el proceso requiere cierto tiempo, paciencia y atención. Idealmente se requiere de la participación de toda la comunidad escolar durante la escritura de la primera versión, la aprobación de las versiones posteriores, su disseminación, enseñanza e implementación. Un esquema general del proceso consiste en crear un Comité de Integridad Académica (CIA) con elementos de toda la comunidad que evalúe e investigue el estado escolar del tema para desarrollar e implementar un plan estratégico. Una de las primeras tareas es identificar en vía de encuestas, las creencias, conductas, etcétera relacionadas. Un siguiente paso consiste en identificar y definir los valores centrales que guían el proceso, para ayudar a los estudiantes a identificarlos y comprenderlos. Entonces el CIA debe seleccionar actividades, estrategias, etc. basadas en la investigación educativa, para mejorar la conciencia, forma de juzgar, compromiso y conducta de los estudiantes a favor de la integridad académica.

Metodología

Al inicio del ciclo escolar 2017-2018, de la Escuela Nacional Preparatoria No. 8 se solicitó a 150 estudiantes de 5 grupos de la asignatura de Química IV (sexto año del bachillerato), que redactaran un “Código de Honor” individualmente, este lo deberían pegar en la primera hoja de su cuaderno para revisiones futuras. En la siguiente sesión se leyeron y comentaron algunos de sus códigos, esto sirvió para empezar a identificar los valores centrales implícitos en sus textos para que guiaran al estudiante durante todo el ciclo escolar. Durante esta plenaria los alumnos podrían modificar su documento. La revisión del código se hacía cuando se detectaba alguna actitud en el alumno que lo ameritara (por ejemplo, que copiara la tarea, que no cumpliera con algún trabajo, etc.), pero, en general, se efectuaba cada tres meses (al final de cada periodo de evaluación administrativa), en dos ocasiones siguientes, en las que cada estudiante revisó su código para reflexionar si lo estaban cumpliendo o no. Al finalizar el ciclo escolar realizaron una revisión más profunda, elaborando un documento en el cual asentaban sus reflexiones. Este documento fue entregado por 70 estudiantes. De este colectivo se analizaron 25 informes para obtener una visión inicial de la importancia de redactar y revisar códigos de honor para disminuir la DA.

Discusión de resultados

Del análisis de la reflexión final a su código de honor, para una muestra de 25 estudiantes, 14 mujeres y 11 hombres de 16 a 18 años, se pueden plantear las siguientes consideraciones:

De forma general, los valores implícitos en sus códigos fueron: La responsabilidad, puntualidad, respeto (a las autoridades, el profesor y sus compañeros), la cooperación (apoyar a sus compañeros si tenían dudas), el compromiso (cumplir con sus tareas y estudiar) y la honestidad (no copiar en exámenes o tareas)

El valor de responsabilidad fue el más comentado por los alumnos, refiriéndose básicamente a la entrega de tareas y participación en clase, donde el 54% afirma que mejoró mucho con respecto a otros años y el 38% aceptó no haber cumplido en su totalidad. Hay que mencionar que son más las mujeres que mencionan que lograron cumplir con este punto (37% contra 17% de hombres) mientras que son más los hombres que consideran que no cumplieron (29% contra 9% de mujeres).

La puntualidad fue mencionada por el 54%, del cual, 46% dijo haber mejorado, refiriéndose la mayoría a que no faltaban y hacían todo lo posible por llegar. El restante 8% aceptó que no logró mejorar, siendo solo hombres los que en su reflexión consideraron que no cumplieron.

En cuanto al respeto, el 62% lo consideraron parte de su introspección, 58% afirmaron haber cumplido cabalmente con esta parte de su código, haciendo mención en el respeto a compañeros, el profesor y, a veces a los recursos materiales de la institución. Solo un 4%, del sexo masculino, aceptó no haber sido

respetuoso con compañeros y el profesor. Hubo comentarios de alumnos que reconocen haber cambiado su actitud, sobre todo, en la forma de hablar, evitando el uso de palabras ofensivas o vulgares.

Solo el 25% mencionó que mejoró su relación con compañeros, vía la ayuda académica y durante los trabajos en equipo. 17% fueron mujeres y 8% hombres. Los demás no mencionan este punto.

Lo que fue relevante en este ejercicio fue que solo el 50% hizo referencia a la honestidad en los exámenes, 33% afirmaron que no copiaron, 29% de ellos eran mujeres y solo el 4% hombres. El 17% aceptaron que copiaron, 4% mujeres y 13% hombres. Es importante tomar en cuenta que la reflexión del código de honor tuvo la opción de anotar nombre o no hacerlo, lo que podría introducir el sesgo de que tal vez no todos fueron totalmente sinceros al hacer este ejercicio, pero, sin lugar a dudas los que aceptaron copiar dan una información certera, que nos dice que, (respecto a nuestra muestra), muy probablemente, el sexo masculino es más propenso a este tipo de fraude académico, pero que, sin embargo, fue capaz de reconocerlo, lo que pone de manifiesto un comportamiento íntegro en ese sentido. También es importante mencionar que solo un 4% consideró que dejar copiar era también un acto deshonesto.

Con respecto a copiar en las tareas, 46% lo mencionan en su reflexión, 29% afirmando que no cumplieron en este punto, 12% mujeres y 17% hombres, pues copiaron en alguna ocasión. Solo el 17% comentan que fueron honestos y que se esforzaron por cumplir, lo relevante en este punto es que todas fueron mujeres, es decir, todos los hombres que discutieron este aspecto aceptaron haber sido deshonestos.

Finalmente, en la evaluación de los propios alumnos con respecto a la pertinencia de redactar un código de honor, el 33% no hizo ningún comentario, el 63% manifestó su aprobación y conveniencia de hacerlo, 29% mujeres y, sorpresivamente, 34% hombres. Únicamente el 4% lo consideró algo difícil de llevar, sin reconocer ventajas de hacerlo.

Es interesante hacer notar que tres de los valores identificados en los documentos relativos a los códigos analizados (responsabilidad, cooperación y honestidad) coinciden como los más importantes en el código de ética de la UNAM (de un total de 12, faltando, por ejemplo igualdad, libertad de pensamiento y de expresión, etc.), y en propuestas recientes sobre códigos de honor en la literatura inglesa como la de Wangaard, que de un total de 7, faltaron integridad, confianza, esfuerzo y justicia, y la muy citada del Centro Internacional de Integridad Académica (International Center for Academic Integrity (ICAI), por sus siglas en inglés) que de un total de 6, faltaron confianza, justicia y coraje (ver tabla 1).

Valor	Responsabilidad	Puntualidad	Respeto	Cooperación	Compromiso	Honestidad
Este trabajo	X	X	X	X	X	X
UNAM, 2015	X		X			X
ICAI, 2014	X		X			X
Wangaard, 2016	X		X			X

Tabla 1. Valores identificados en la mayoría de los códigos de honor de la muestra analizada en este trabajo comparados con códigos similares de la literatura.

Conclusiones

Coincidimos con la literatura especializada en que, para disminuir la deshonestidad académica es necesario que los estudiantes creen su propio código de honor, libremente o basado en un código institucional. Para que identifiquen los valores clave asociados, las actitudes y conductas deseables en su desarrollo académico, etc. y que se comprometan a seguirlo, con la guía permanente del docente, para hacer ver lo importante de este contenido académico.

Aunque el desarrollo de valores y la integridad académica debería ser una propuesta más presente en la vida académica de todas las instituciones, para desarrollarla en todas las asignaturas que cursen los estudiantes, para ayudarles a alcanzar una formación integral; es muy importante, empezar a trabajar en cada uno de nuestros grupos. En nuestro caso, proponemos realizar un diagnóstico sobre deshonestidad académica para empezar a reflexionar en el tema, seguido de una discusión y lluvia de ideas sobre cómo disminuir la deshonestidad académica, lo que puede dar lugar a redactar códigos de honor por cada estudiante. Se espera que hacer ésto y reforzarlo durante cada ciclo escolar, ayudará a que los alumnos lo adquieran como hábito y continúen trabajando sobre sus valores escolares y posteriormente profesionales.

Bibliografía

International Center for Academic Integrity, & Fishman, T. (Eds.). (ICAI) (2014). Fundamental values of academic integrity (2a Ed.). USA, Clemson: International Center for Academic Integrity.

McCabe, D.L., Treviño, L.K. & Butterfield, K. (2001). Cheating in academic institutions: A decade of research. *Ethics & Behavior* 11 (3) 219-232.

Sánchez Mendoza, C.; Flores Avila, C.; Sánchez Graillet, L & Trejo Candelas, L.M. (2017). “¿Por qué copian los alumnos en los exámenes? Estudio preliminar en alumnos de la Escuela Nacional Preparatoria Plantel No. 8”. *Memorias del 36° Congreso Nacional de Educación Química*. Pp 79-81. Sociedad Química de México.

Universidad Nacional Autónoma de México. (2015). Código de ética de la Universidad Nacional Autónoma de México. *Gaceta UNAM*. 30 de julio, pp 27-29.

Vaamonde, J. D., & Omar, A. (2008). La deshonestidad académica como un constructo multidimensional. *Revista Latinoamericana de Estudios Educativos*. 38(3-4) 7-27.

Wangaard, D.B. (2016). “Practices to Support Developing Academic Integrity in Secondary School Students”, en Bretag, T. (ed.) Handbook of Academic Integrity. Springer: Singapore. Pp 429-496.

Proceso De Enseñanza Aprendizaje mediante la Incorporación De Las Tic, Tac Tep

Rosa Bertha Perea Rodríguez¹, Rodolfo Alberto Perea Cantero², Rey Gutiérrez Tolentino², Ma. Cristina Sánchez Martínez², Jesús Manuel Tarín Ramírez², José Luis Sánchez Ríos², Ivonne Barrera Jiménez².

¹UNAM ²UAM-Xochimilco, pereacan@outlook.es

Resumen

En la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Xochimilco se sigue un modelo de enseñanza modular, EL Cepario propone un ejercicio de Proceso de Enseñanza Aprendizaje en el módulo “Energía y consumo de sustancias fundamentales” utilizando estrategias que genere conocimiento incorporando las TIC’s, TAC’s, TEP’s. propiciando que el alumno sea el eje central, sin olvidar el papel del docente como generador de conocimiento y la tecnología como apoyo. Se utiliza en clase estrategias para que el alumno genere su propio conocimiento, tales como SQA, mapas cognitivos de algoritmos y la técnica UVE de Gowing. Se hizo uso de TIC’s (smart phones y Blog y video conferencia) abordando el tema de soluciones: electrolitos y no electrolitos, así se adquiere un aprendizaje significativo e integral.

Introducción

En la Universidad Autónoma Metropolitana un grupo de profesores de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud, están tomando en serio los nuevos tiempos de cambio y están transformando sus prácticas educativas aún de manera aislada., aun cuando las condiciones están disponibles para hacerlo en todos los niveles, es en las Universidades (Anderson, R. & Plomp, T. 2000) en donde deberán surgir programas integrales y ser las promotoras de las nuevas formas de crear, obtener, transformar y distribuir el conocimiento (Chiraz Karamti, 2016). De manera específica, la influencia de la ciencia y la tecnología en la sociedad del conocimiento ha ido conquistando distintos espacios de la vida: ha transformado nuestro modo de pensar, de sentir, y de actuar; ha alterado aspectos fundamentales de lo cognitivo, lo axiológico y lo motor (Jef Peeraer and Peter Van Petegem 2015). El docente en la actualidad se enfrenta a retos constantes y rupturas continuas de paradigmas. Es imperante que su papel como único generador de conocimiento quede atrás y sea consciente de su actual papel como guía en el proceso de enseñanza-aprendizaje (PEA). En la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Xochimilco se sigue un modelo de enseñanza modular, cuyo objetivo es el formar profesionales comprometidos a la solución de problemáticas sociales, con una propuesta de enseñanza crítica e interdisciplinaria en donde el alumno se caracteriza por apropiarse del conocimiento, capaz de intervenir en el proceso de transformación de la realidad social y material y el docente funge un papel de guía interdisciplinaria, que lleve a la aplicación eficaz del conocimiento a un problema social relevante a partir de un objeto de transformación; ya que “los objetos de transformación, son concebidos como la relación entre el saber, las prácticas sociales y el objeto de esas prácticas en la realidad concreta” (Bojalil, et al; 1981). sin embargo el concebirse dentro de dicho sistema no implica que sea un intelectual transformador, puesto que es preciso acercar el conocimiento con la ayuda de herramientas que mantengan a los alumnos a la vanguardia y sean capaces de responder a la solución de las problemáticas de la sociedad. Y que el docente sea un agente de cambio con dominio de los saberes, facilitador del aprendizaje, donde trabaja y aprende en equipo y se informa regularmente en los medios de comunicación y otras fuentes. Por ello el empleo de las TIC’s (tecnologías de la información y la comunicación) o herramientas informáticas, TAC’s (tecnologías del aprendizaje y del conocimiento) que tratan en definitiva de conocer y explorar los posibles usos didácticos que las TIC tienen para el aprendizaje y la docencia. Y TEP’s (Tecnologías para el Empoderamiento y la Participación), tratan de aplicar las Tecnologías para fomentar la participación de los "ciudadanos" en temas de índole político o social generando de esta forma una especie de Empoderamiento y concientización de su posición en la sociedad que se traduce en expresiones de protesta y/o acción pública. es precisa en el ejercicio del PEA, puesto que

para el docente en ejercicio son parte ya de sus competencias profesionales básicas, requiere de estar preparado para ofrecer a sus estudiantes oportunidades de aprendizaje reflexivo, crítico y significativo

Metodología

Cada vez más instituciones educativas comienzan a implementar algún grado de uso de las TIC, aunque todavía muchos docentes no pueden aprovecharlas porque carecen de habilidades básicas necesarias para su uso a los conocimientos necesarios para lograr este objetivo ya se le ha dado nombre: TAC. (Tecnologías del aprendizaje y el conocimiento). Este tipo de formación resignifica las TIC y las pone al servicio del estudio y el trabajo, y permite una verdadera INCLUSIÓN DIGITAL, que los docentes sabrán transmitir a sus alumnos. (4,5,7). A su vez dicho aprendizaje debe ir acompañado de un enfoque por competencias que exija a los docentes ser competentes en la operacionalización y diseño de situaciones didácticas por lo que debe hacer uso de una gama variada de metodologías activas que contribuyan al desarrollo de competencias. Así también; favorecer el aprendizaje significativo con los puentes cognitivos con lo que el sujeto ya conoce y lo que necesita conocer para procesar los conocimientos significativamente.

Retomando lo anterior el Cepario de la UAM Xochimilco en su aportación al proceso de enseñanza aprendizaje en el módulo de “Manejo Nutricional y Alimentario de los animales” se ocupa de la generación de contenido significativo para el alumno por lo que el docente emplea las TIC en el aula convirtiéndolas en TAC. Lo anterior se emplea de la siguiente forma: Previo a la sesión temática del módulo ya mencionado, mediante un Blog trimestral envía las preguntas guía para identificar conocimientos previos. En la sesión temática se aborda en los trimestres 16P, 16O y 17I (del 9 de Mayo 2016 al 7 de abril 2017) en el Módulo del actual programa de estudios de la Licenciatura en el tronco común del área de ciencias biológicas y de la Salud de la UAM-X, “Energía y consumo de sustancias fundamentales”. Las sesiones académicas iniciaban con la estrategia SQA; estrategia de lectura propuesta por Pimienta Prieto en el 2012, con orígenes desde 1986 por Donna Ogle como KWL y posteriormente adaptada en Chile como SQA, ya que con esta estrategia el alumno logra poner en acción sus conocimientos previos, establecer predicciones y generar significados, así como motivar el hallar respuestas específicas en el texto. (qué sé, qué quiero saber, qué aprendí), respondiendo únicamente las 2 primeras preguntas, la parte S (que sé) se refiere a plasmar conocimientos previos, Q (qué quiero saber) el alumno formula propósitos y preguntas, A (qué aprendí) el alumno realiza una autoevaluación, ¿El propósito fue logrado?, ¿Qué falta conocer?. Para la aplicación de la prueba se presenta un tema o situación y posteriormente se solicita a los estudiantes que determinen. Los alumnos tendrán que responder con base en las afirmaciones antes ya descritas: Que sé, Qué quiero saber, y Que aprendí, éste último elemento se responde al finalizar el proceso de enseñanza aprendizaje en la etapa de evaluación, y las respuestas se colocan en un organizador gráfico o en la tabla e 3 columnas (fig. 1)

Fig.1 Formato SQA utilizado en las sesiones

TEMÁTICA	S	Q	A
A			
soluciones:			
electrolitos			
y			
no			
electrolitos			

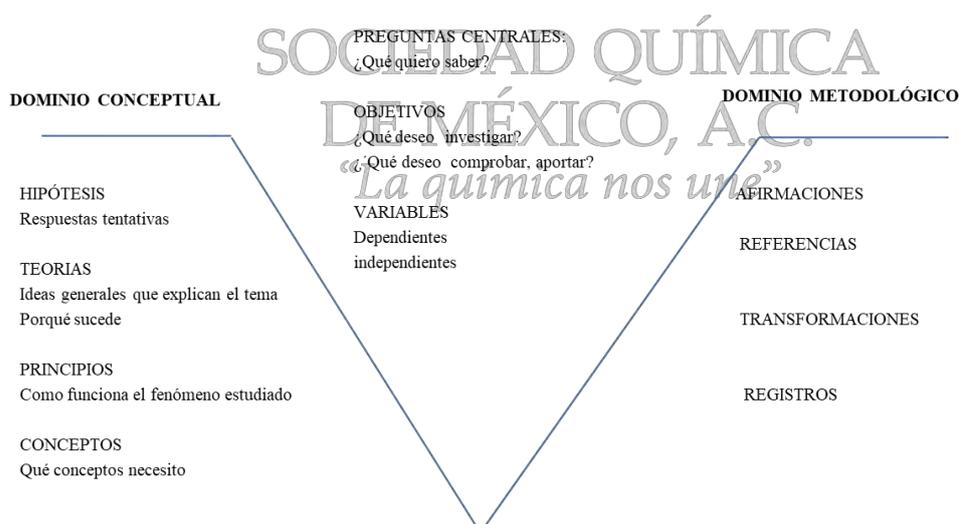
--	--	--	--

Las sesiones se dividían de la siguiente forma: *personal*: Los alumnos utilizaron *Smart phones* para la búsqueda de un artículo científico que ejemplifique las ideas principales del tema abordado, enlazan conceptos, conocimientos y participan en un análisis de información en mesas de debate, con la guía del docente e intervenciones precisas se construyen conceptos e información significativa; *En pequeños grupos disciplinarios*; elaboran en equipos de 4 personas una presentación de 5 minutos utilizando aplicaciones diversas descargadas a los smart phones que se muestran en clase. *En forma colectiva*: se refiere a la incorporación de los aprendizajes obtenidos en las prácticas de campo en cada uno de sus trabajos de investigación.

Resultados y discusión

El docente para asegurarse y medir el conocimiento adquirido, así como de su propio desempeño y del desempeño del alumno, hace uso de estrategias de enseñanza aprendizaje, tales como la tercera parte de la SQA (qué aprendí) para el proceso personal o individual; así el docente media el avance del aprendizaje adquirido. Se utilizó la temática de en este caso, “soluciones: electrolitos y no electrolitos” donde cada alumno realizó la búsqueda en tiempo real de electrolitos y no electrolitos, de los tipos de soluciones y sus aportes en la bioquímica. Para el caso de medición de resultados de los pequeños grupos disciplinarios entregaron como producto de trabajo la presentación de un mapa cognitivo de algoritmo, de tal manera que se representa de forma esquemática, gráfica y matemática el tema verbal, es decir en este caso los alumnos conjuntaron la información de las soluciones seleccionadas, con datos generales de los tipos de electrolitos y no electrolitos, sus generalidades, composición química, imágenes, usos, así como sus efectos por deficiencia de los mismos, lo cual permite al alumno tener un contacto interactivo práctico eficaz. Finalmente para el trabajo colaborativo de forma colectiva utilizaron para sus trabajos de investigación la técnica heurística UVE de Gowing,

DIAGRAMA DE GOWING



Los avances fueron incorporados y compartidos en el Blog, en mismo blog se daba retroalimentación por parte del docente así como por parte de diversos profesionales de la salud para un comparativo de los usos de los electrolitos en diversos campos de las Ciencias biológicas, El docente utilizó para evaluación del aprendizaje esperado, rubricas, listas de cotejo, escalas estimativas, así como la herramienta de UVE. El

alumno mantenía conectividad para la adquisición de experiencias prácticas de lugares que por recursos económicos y de tiempo no podría visitar, y que mediante la utilización de TIC y TAC's puede ser posible, facilitándole el acercamiento al conocimiento eficaz. Por otra parte la temática que de interés general para las ciencias biológicas se compartía en módulos de tronco común, así como con módulos de licenciaturas de QFB, Medicina y Enfermería. De esta manera adquieren conocimiento del conocimiento. Los alumnos toman el rol principal de las sesiones y se convierten en actores principales de la generación de su propio conocimiento, así como de un aprendizaje situado. Y el Docente funge como guía, y propicia una amplitud tecnológica en problemáticas de realidad actual. Éste tipo de técnicas o uso de herramientas han sido aplicadas en otras instituciones para generar aprendizaje no solo en las ciencias biológicas, sino, en ciencias duras como las matemáticas, como el caso de la universidad de Guatemala Universidad Rafael Ladívar, en la facultad de humanidades, licenciatura en la enseñanza de matemática y física quienes utilizan la herramienta SQA para la enseñanza de operaciones básicas de la numeración maya. Así mismo en instituciones de nivel licenciatura hacen un análisis del impacto del uso de las Tic y llevarlas hasta TEP's de acuerdo a lo investigado por Granados Romero tal es el ejemplo del uso de la aplicación de las redes sociales que aplica la universidad Politécnica de Madrid, donde hace una selección de las mejores redes sociales y explica cómo aplicarlas en la formación, por otra parte la aportación de la Red "Enlaces" que ha montado y puesto en práctica laboratorios móviles computacionales. Por su parte INTEC, programa que pretende mejorar la calidad educativa, garantizar la alfabetización digital y la inclusión social, aborda la innovación pedagógica en el marco de la cultura digital. La universidad de Buenos Aires Argentina, pone en práctica entre otros aspectos, los entornos web diseñados para la enseñanza y el aprendizaje, las redes sociales y el movimiento abierto en educación. Conforme a dichas revisiones y a lo propuesto por el presente trabajo se puede determinar que se han utilizado las TICS y las TAC para emplearla en los medios de formación y llevarlas a TEPs, pero no sólo es el uso de una herramienta tecnológica sino también darle sentido y sustento con una base pedagógica tales como las herramientas de apoyo en el proceso de enseñanza aprendizaje, por lo que hacemos notar que la presente investigación propone en este sentido un proceso integral en cuanto al uso de una diversificación en el uso tanto de la conjugación de las herramientas pedagógicas, (SQA, UVE de Gowing, entre otras)

Conclusión

Partiendo de la experiencia anterior, obtenemos que siguiendo esta metodología del PEA, tenemos una triada: Profesor-Alumno-Tecnología. Donde cada uno de los vértices es tan importante como el otro, por lo que los tres son parte central de la generación de conocimiento. El docente por una parte sigue siendo fuente de conocimiento y el alumno como receptor de ésta. La tecnología por su parte sirve de apoyo a la presentación de contenidos y la realización de ejercicio para su aplicación. El alumno se vuelve en el eje central desde la perspectiva que aprende de a través de actividades e interrogantes generadas desde el alumno y no desde el profesor, por lo que el profesor es una guía y facilitador que apoya al alumno durante su formación y la tecnología que ayuda a explorar el conocimiento, es una herramienta importante para la búsqueda de información y elaboración de actividades. Así el ejercicio de PEA propuesto por el Cepario de la UAM-X, concuerda con la perspectiva propuesta por Prensky (2011), donde el estudiante tiene el rol de: investigador, usuario experto de la tecnología, pensador y creador, agente de cambio, y profesor de sí mismo; el Docente por su parte: orienta, guía, fija metas, orientador de aprendizaje, garante de actividades controladas, proveedor de contextos, garante de calidad.

Bibliografía

Adell, J. (2013). Internet en educación. En Comunicación y Pedagogía. Tecnologías de la Información y la Comunicación. Estrategias Didácticas. pp. 25-28

Avila Muñoz, P. (1999) "Aprendizaje con nuevas tecnologías. Paradigma emergente". En http://investigacion.ilce.edu.mx/panel_control/doc/c37aprendizaje.pdf Último ingreso abril de 2012.

Badía, A. et. al (2015). Technology use for teaching and learning. Pixel-Bit. Revista de Medios y educación, 46, pag. 9-24.

Bojalil, L F. et al. (1981). El Proyecto Académico de la UAM-Xochimilco. R. U. México, UAM-Xochimilco.

Cabero, J. (2015): Aplicaciones de las nuevas tecnologías al ámbito socioeducativo , Antequera, ICEditorial

Granados Romero John. Las TIC, TAC, TEP, COMO INSTRUMENTO DE APOYO AL DOCENTE DE LA UNIVERSIDAD DEL SIGLO XXI. Carrera Informática Educativa de la Facultad de Filosofía de la Universidad de Guayaquil

COBO, C., MORAVEC, J. (2011) Aprendizaje Invisible. Hacia una ecología de la Educación

Enríquez, S. (2012) "¿TIC o TAC? ¿Cómo debe ser la alfabetización digital de los docentes?" Ponencia presentada en el congreso virtual Eduq@2012, junio de 2012. Pendiente de publicación en actas.

Esteave F. et. al (2014) Los aprendices digitales en la literatura científica: diseño y aplicación de una revisión sistemática entre 2001 y 2010, Pxl-Bit. Revista de medios y Educación , 45, pages 9-21.

León León Byron Francisco. 2015. "Técnica SQA Y Su Incidencia En El Aprendizaje De Las Operaciones Básicas De La Numeración Maya". Universidad Rafael Landívar Facultad De Humanidades Licenciatura En La Enseñanza De Matemática Y Física

Lozano, R. (2011) "Las 'TIC/TAC': de las tecnologías de la información y comunicación a las tecnologías del aprendizaje y del conocimiento".

MARTÍNEZ, J. (2004). El papel del tutor en el aprendizaje virtual. UOC.

Pimienta Prieto julio H.2012. Estrategias de Enseñanza aprendizaje. Docencia universitaria basada en competencias. Pearson . México. Pags. 16-18.

Prensky M (2011) Enseñar a nativos digitales, Madrid SM.

Referencias Digitales

Experiencias con TICs en las aulas: <http://www.ite.educacion.es/es/comunicaciones-congreso-contenidos-educativos-digitales/experiencias>

JClíc <http://clíc.xtec.cat/es/jclíc/>

ITE-Educación <http://www.ite.educacion.es/formacion/enred/ofrecemos/hot.php>

Aprender en red http://www.aprenderenred.net/exelearning_tutorial/index.html

En marcha con las TIC

<http://enmarchaconlastic.educarex.es/category/contenidos-digitales/>

<http://recursos.educarex.es/escuela2.0/>

http://recursos.educarex.es/icontenidos.php?estado_etapa=1&etapa=10&tr=0

Decálogo ético para la práctica científica: una propuesta estudiantil

José Ramón Orrantía Cavazos¹, Luis Avelino Sánchez Graillet¹, Adriana Armendarez¹, María de Jesús Beltrán de Paz², Alumnos del Propedéutico para ingreso a la FQ¹, UNAM, de la ENP No. 6², Celia Sánchez Mendoza³

¹Facultad de Química, UNAM, ²Escuela Nacional Preparatoria No. 6, UNAM & ³Escuela Nacional Preparatoria No. 8, UNAM.

Correo electrónico: jrocley@hotmail.com

Resumen

Este trabajo reporta los resultados obtenidos de una propuesta didáctica con estudiantes del Propedéutico para ingreso a la Facultad de Química, UNAM, de la Escuela Nacional Preparatoria, No. 6. La intención de la propuesta es problematizar la supuesta neutralidad valorativa de la ciencia y generar conciencia sobre las implicaciones éticas de la práctica científica. Se diseñaron actividades a través de las que se contrastaron el ideal de objetividad y universalidad de la ciencia con ejemplos históricos de actividad científica y se analizaron propuestas normativas específicas para regularla. Al final, los estudiantes construyeron su propio decálogo de principios éticos para la práctica científica, hacia dentro y hacia afuera, mostrando un alto grado de conciencia ética sobre su futura profesión.

Introducción

En los estatutos de la Royal Society, escritos por Hooke en 1663, podemos leer que el objetivo de la Asociación se limitaba al conocimiento de las cosas naturales y las artes útiles, a través de experimentos. Pero es más interesante lo que pretende dejar fuera: la teología, la metafísica, la moral, la política, la gramática, la retórica y la lógica (Bernal, 1986, p. 436). Aparte de constituir un rompimiento con la enseñanza impartida en las universidades, expresa la intención de los miembros de la Royal Society de ocuparse únicamente de asuntos relacionados con la naturaleza y la nueva ciencia experimental, es decir, asuntos que pudieran ser abordados objetiva y racionalmente, sin contaminación de preferencias subjetivas, inclinaciones políticas o dogmas de fe que parecen fundar sus verdades en ámbitos ajenos a lo epistémico –actitud absolutamente comprensible en medio de las guerras religiosas del siglo XVII y los disturbios sociales de la *Glorious Revolution*.

Los avances científicos y técnicos que tienen lugar durante y después de la Revolución Científica legitiman prácticamente la pretensión epistémica de objetividad y universalidad, y esta actitud se vuelve hegemónica: la ciencia trabaja desde la neutralidad valorativa y sus aplicaciones técnicas no son loables o condenables en sí mismas, sino sólo respecto a la intención puesta en su utilización. Pero la ciencia en sí, libre de intereses y valores parciales o subjetivos, debe ser apoyada por los posibles beneficios que traería. Vannevar

¹ Agradecemos a los alumnos del propedéutico de la ENP, No. 6, quienes fueron los autores del Decálogo objeto de este trabajo: Zavala García Lydia Estefanía, Barrios Storaker Sandra Vanessa, Balderas Monjaraz Hannia Araceli, Nava Nieto Sabrina Ximena, Rojo García Daril Gisell, Carrillo Sánchez Jimena Abigail, Sosa Nava Rodolfo, Camarillo Álvarez Fernanda Monserrat, Saldaña Gómez Mariana Denisse, Díaz Rosales Aldo Axel, Dávila Rubio Fabiola Abigail, Ruiz Hernández Mildred, Xantzin Salanueva Dennia Suylén, Olmedo Jiménez Dulce Andrea, Cervantes Hernández Yostin, Rosas Benavides Marisol, Buendía Suárez María Fernanda, Rosas Mendaz Axel Alberto, Ortiz Yáñez Álvaro Luis, Meneses Santana Joyce, Dania Cruz Zamudio, González Mancera Ivett, Barajas López Randy Brian.

Bush, en su famoso reporte *Science: The Endless Frontier*, propondrá lo que se conoce como “contrato social de la ciencia”: la centralización e impulso de la ciencia desde el gobierno se justifica por la promesa del que el progreso científico contribuirá al bienestar público y a la satisfacción de las necesidades nacionales a través de la investigación básica, pero debe ser liberado de limitantes externas, requiere total autonomía (Grupo ARGO, “¿Qué es CTS?”).

Exposición

La concepción de la neutralidad científica descansa en dos supuestos problemáticos: a) que los científicos se conduzcan de acuerdo con una ética profesional (principios epistémicos, metodológicos y éticos) tal que se garantice que las conclusiones a las que llegan tienen sustento en evidencias obtenidas legítimamente – es decir, sin manipulación u ocultamiento de resultados, muestras, estadísticas, etc.-; b) que la investigación básica se realiza con fines epistémicos y no está condicionada por intereses crematísticos, políticos, profesionales o de otra índole, y que el juicio moral sólo puede ser aplicado a las intenciones con las que los agentes utilicen los avances tecnocientíficos pero no a la ciencia misma.

Las investigaciones recientes en filosofía e historia de la ciencia y la tecnología han mostrado que aquellas posturas parecen ser insostenibles:

1. Los estudios históricos muestran que los científicos exitosos no siempre se han comportado de acuerdo con los lineamientos del supuesto método científico y que, por el contrario, en varias ocasiones actuaron de forma que podríamos considerar irracional o falta de ética profesional (Collins y Pinch, 1993), y que si no lo hacemos es porque en retrospectiva resultó que tenían razón.

2. La investigación científica, en tanto actividad humana, no se da en el vacío, es una empresa social y se articula con intereses de diversa índole. Así, la actividad científica no podría ser entendida como valorativamente neutra, pues estaría condicionada- desde la inversión para la investigación y desarrollo hasta la clausura de controversias- por los grupos de interés dentro y alrededor de ella (Latour, 1998).

La renuncia a exigir rendición de cuentas a la ciencia, el otorgarle autonomía total, se traduciría en una incapacidad de control de la actividad científica, con lo cual el juicio ético llegaría siempre demasiado tarde: retrospectivamente y una vez que se hubiese consumado el daño.

Partiendo de estas consideraciones, se busca que el estudiante problematice la concepción de la neutralidad valorativa de la ciencia y que, en diálogo con sus compañeros, genere un decálogo que considere podría guiar la actividad científica, tanto en su funcionamiento interno como en su relación con la sociedad y el medio ambiente: tratamiento de evidencias, manejo y reporte de resultados, trabajo en equipo y reconocimiento, compromiso del científico con la sociedad, responsabilidad social y ambiental, comunicación científica, etc.

Metodología

Se diseñaron y aplicaron varias actividades a estudiantes del Propedéutico para aspirantes a ingresar a las carreras de la Facultad de Química, con duración de una semana, en la Escuela Nacional Preparatoria No. 6, en la parte correspondiente a Ciencia y Sociedad. El objetivo de las actividades fue obtener ideas previas acerca de la naturaleza de la ciencia y el método científico y problematizarlas a través de ejemplos y con base en la lectura “Los gérmenes de la discrepancia”, de Collins y Pinch, en la cual se expone la controversia histórica entre Pasteur y Pouchet y se muestra que ninguno de los dos actuó de acuerdo con lo que supondría el llamado método científico y que, en realidad, actuaron de formas que podríamos considerar irracionales o faltas de profesionalismo.

Para los últimos dos días, se diseñaron cuatro actividades específicas: i) Simulación de debate entre grupos de científicos y grupos de la sociedad civil: los científicos justifican ser financiados y la sociedad civil debe

justificar por qué otorgar o no el financiamiento; ii) Lectura grupal del texto “Professional Ethics in Science”, de Jeffrey Kovac, y discusión de los principios de ética profesional que Kovac deriva de los cuatro principios éticos en la práctica científica de Robert Merton: universalismo, comunalismo, desinterés y escepticismo organizado, rescatando las ideas principales; iii) en grupos de cuatro personas, elaboración de un “Decálogo de conducta ética para el científico”: principios que regulen la actividad científica internamente (cinco principios) y en su relación con la sociedad (cinco principios).; iv) como actividad grupal, revisión de los 5 decálogos y formulación de uno solo para todo el grupo, jerarquizando lo que consideraron más relevante y dejando de lado lo que no creyeron tan importante.

Discusión de resultados

En la primera actividad, los estudiantes del grupo representando a los científicos ofrecieron beneficios de corte técnico a cambio del financiamiento: salud, alimento, vivienda, educación. Las propuestas fueron en general vagas y generaron desconfianza por parte de los grupos de la sociedad civil.

Dos resultados nos han parecido interesantes, aunque parezcan apuntar en sentido contrario: i) el primero, que los científicos tomaron una actitud que reproducía fielmente las posturas tecnocráticas de los grupos científicos en las sociedades modernas, pues utilizaban frases como “les daremos” o “ustedes deben aprender/entender que/a/cómo”; ii) ambos grupos propusieron la creación de un órgano de regulación de la actividad científica por parte de la sociedad, lo que indica la conciencia que los estudiantes desarrollaron sobre la responsabilidad social del científico.

En la segunda actividad, resaltó el hecho de que los mismos estudiantes cuestionaran si la ciencia realmente funciona como pretende normar el texto de Kovac, pues ante principios como “La interpretación de los datos debe hacerse de manera objetiva”, traían a colación el texto de Collins y Pinch sobre la controversia de Pasteur, indicando que ello no ocurría así. O, por ejemplo, ante el de “Se debe dar crédito a quien crédito merece”, parecieron sorprendidos de que se tuviera que hacer explícito algo tan cercano al sentido común.

La tercera actividad y la cuarta arrojaron resultados sumamente interesantes. En sí, no se alejaron demasiado de los principios propuestos por Merton o por el mismo Kovac. Sin embargo, pusieron énfasis en la relación comunidad científica-sociedad, en la provisionalidad de los datos, en la posibilidad de riesgos a la salud o ambientales y en la profesionalización ética de la práctica científica. En la Figura 1 se presenta el Decálogo ético desarrollado por los alumnos.



Conclusiones

La problematización de la ciencia como conocimiento acabado y neutral no lleva, como podría pensarse, a la adopción de actitudes anticientíficas o tecnófobas. Por el contrario, y como se muestra en los resultados, parece que la problematización de los supuestos más arraigados de la concepción tradicional de la ciencia resulta en una conciencia más clara de las responsabilidades que las comunidades científicas deben tener con respecto a la sociedad, así como de la relación estrecha (de diálogo y control) que tendría que existir entre ellas.

Los estudiantes muestran haber desarrollado un alto grado de conciencia ética sobre su futura profesión, lo cual nos deja la expectativa de una posible generación de científicos más comprometidos y completos, que

tengan en cuenta no sólo la importancia epistémica y técnica del desarrollo tecnocientífico, sino su relevancia ética y social.

Bibliografía

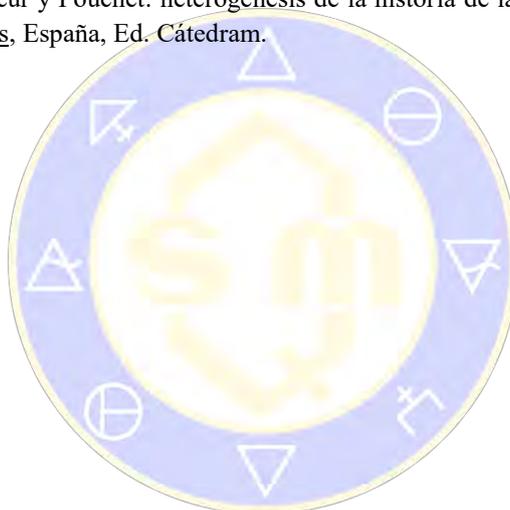
Bernal, John D. (1986). La ciencia en la historia. México, Ed. Nueva Imagen.

Collins, Harry y Trevor Pinch (1993). “The germs of dissent”, en The Golem. What everyone should know about science, Gran Bretaña, Cambridge University Press, 1993.

Grupo Argo. “¿Qué es CTS?”. Recuperado de: <https://www.yumpu.com/es/document/view/14421697/41-que-es-cts-42-las-relaciones-entre-grupo-argo>, 18 julio, 2018.

Jeffrey Kovac (2006). “Professional Ethics in Science” en Baird, Scerri y McIntyre (eds.) Philosophy of Chemistry. Synthesis of a new discipline, Países Bajos, Ed. Springer.

Latour, Bruno (1998). “Pasteur y Pouchet: heterogénesis de la historia de las ciencias”, en Michel Serres (ed.), Historia de las Ciencias, España, Ed. Cátedram.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Conocimiento Y Carencia En Tecnología E Informática De Los Docentes En El Uso De Tic's Formativas Curriculares Y Su Aplicación En El Dominio De Su Área Temática.

Rosa Bertha Perea Rodríguez¹, Rodolfo Alberto Perea Cantero², Rey Gutiérrez Tolentino², Ma. Cristina Sánchez Martínez², Jesús Manuel Tarín Ramírez², José Luis Sánchez Ríos², Ivonne Barrera Jiménez².
¹UNAM ²UAM–Xochimilco, pereacan@outlook.es

Resumen

Las TIC's tienen un claro impacto en el desarrollo de los planes de estudios. En la Universidad Autónoma Metropolitana, se ha identificado y definido un marco de competencias TIC para los resultados esperados, relacionados con los conocimientos, habilidades y actitudes que se espera que los alumnos logren al transcurso de su formación universitaria. Por lo que es necesario un docente con un nuevo perfil, un docente formado y actualizado sin resistencia al cambio. Como resultado de este proyecto: Incorporación de docentes a cursos de uso de las TIC's en educación, Asignaturas desarrolladas en formato electrónico,. El documento concluye con el valor potencial de un currículo académico docente de TIC que intenta responder a los nuevos retos de la educación superior.

Introducción

En la Universidad Autónoma Metropolitana un grupo de profesores de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud, están tomando en serio los nuevos tiempos de cambio y están transformando sus prácticas educativas aún de manera aislada., aun cuando las condiciones están disponibles para hacerlo en todos los niveles, es en las Universidades (Anderson, R. & Plomp, T. 2000) en donde deberán surgir programas integrales y ser las promotoras de las nuevas formas de crear, obtener, transformar y distribuir el conocimiento (Chiraz Karamti. 2016). De manera específica, la influencia de la ciencia y la tecnología en la sociedad del conocimiento ha ido conquistando distintos espacios de la vida: ha transformado nuestro modo de pensar, de sentir, y de actuar; ha alterado aspectos fundamentales de lo cognitivo, lo axiológico y lo motor (Jef Peeraer and Peter Van Petegem 2015).

Ante este panorama (Melvyn H. Lim.2015), la educación en general y en particular la universitaria afronta la imperiosa necesidad de replantear sus objetivos, sus metas, sus pedagogías y sus didácticas, si quiere cumplir con su misión, de brindar satisfactores a las necesidades del hombre, en este siglo XXI. Bill Gates (en Cardona, 2002), indica que las mismas fuerzas tecnológicas que harán tan necesario el aprendizaje, lo harán agradable y practico; y que, así como las corporaciones se están reinventando en torno de las oportunidades abiertas por la tecnología de la información, las universidades también tendrán que hacerlo.

Sin embargo, en esta postmodernidad, ¿cuáles son los nuevos retos que enfrenta la profesión docente? ¿Qué competencias demandan en el profesor las TIC al incorporarlas en el proceso enseñanza-aprendizaje?

En un intento de responder a lo anterior nuestro grupo de profesores observa que acorde con las tendencias sociales, es cada vez más exigente la necesidad de profundizar en el conocimiento de las nuevas tecnologías y su aplicación en la enseñanza y el aprendizaje. Y reconocen que los docentes de reciente contratación requieren egresar con una formación específica en este campo; de igual forma los profesores universitarios veteranos que tienen profesiones diferentes a la docencia, deben recibir instrucción en el uso técnico y pedagógico de los modernos medios.

Dada la imperiosa necesidad se busca que por medio del dominio de TIC en su uso técnico y pedagógico de los modernos medios, de que el profesor, mediante el debate y la reflexión, se convierta en el gestor didáctico de su aula y pueda aprovechar las enormes posibilidades que brinda la incorporación de los

avances tecnológicos, así también se espera y es preciso que se le proporcione todo el apoyo del sistema, facilitándole los medios a través de los cuales adquirirá las competencias que las TIC demandan en él.

Objetivo

Identificar los conocimientos y/o la carencia tecnología e informática de los docentes en el uso de TIC's formativas curriculares y su aplicación en el dominio de su área temática.

Metodología

Todo docente debe ser un agente de cambio, un transmisor encargado de proporcionarlas técnicas que ayuden al alumno a investigar; mostrar el camino al estudiante, las posibilidades que éste tiene para conocer su realidad y la circundante, guiarlo para que sepa como utilizar los conocimientos, para explicar, comparar, discernir, experimentar y crear; despertar en éste el sentido crítico, ser mediador del proceso formativo del estudiante y llevarlo hasta "la puerta", pero dejarlo allí, para que él sólo la abra y penetre en la sociedad del conocimiento; ya que el estudiante de la actualidad tiene la necesidad y la urgencia de conocer las funciones fundamentales de su medio ambiente, saturado ahora de una tecnología que antes era inexistente.

Pero, para lograr esto, es necesario un docente con un nuevo perfil, un docente formado y actualizado sin resistencia al cambio, un docente informador y capaz de investigar, y que además su campo experiencial cuente con la debida formación histórica, pedagógica, cognitiva y vivencial.

Es urgente que los docentes universitarios asuman su doble rol: la formación de los profesionales que el país necesita, y la producción y difusión del conocimiento; y por ello las Nuevas Tecnologías deben asumirse como un elemento más dentro del patrón de trabajo del docente. No obstante "el sistema educativo, no es precisamente un ambiente en el que la tecnología tenga un papel relevante para las tareas que allí se realizan" Las universidades, deberan ser el semillero donde germinasen inmensos descubrimientos básicos y fundamentales para la sociedad; porque su responsabilidad es la búsqueda incansable de la excelencia mediante el desarrollo de la capacidad creadora para generar innovación científica y tecnológica. "Las universidades, como instituciones formales responsables de la enseñanza y del aprendizaje, deben responder a las interrogantes y desafíos de la cultura que les ha tocado vivir, así como a las necesidades que las nuevas generaciones plantean"

Por tanto, se propone en esta universidad. La formación y perfeccionamiento del profesorado en los aspectos relacionados con las TIC que debe de cumplir con las siguientes características:

1. Diseñar y desarrollar actividades de aprendizaje que integren la informática y la tecnología para la estrategia de grupos de alumnos.
2. Evaluar y seleccionar e integrar la enseñanza mediante informática/tecnología en el área temática
3. Demostrar conocimiento del uso de multimedia para favorecer la enseñanza
4. Demostrar habilidad en el empleo de herramientas de productividad para uso personal y profesional, procesador de textos, base de datos, hoja de cálculo, gráficos entre otros.

Atendiéndose a este perfil se cuestiona lo siguiente. ¿Estamos preparados en la Universidad Autónoma Metropolitana para asumir la tecnología? ¿cumplimos con el perfil? ¿Qué estamos haciendo y que debemos hacer con forme a esto?

Resultados

Resultados de esta investigación inicial:

1.- El profesor tradicional de la universidad acostumbrado a transmitir conocimiento a través de clases modulares cuyo instrumento para obtener los conocimientos es a través de bibliografía (textos) y algunos por asistencia a foros, conferencias, congresos o talleres

2.- No maneja las TIC's y existe una predisposición de los docentes para manejar las TIC's, ya que aducen que no son indispensables.

Como resultado de este proyecto inicial se pueden mencionar logros tales como:

1.- Incorporación de docentes a cursos metodológicos en el uso de las TIC's en educación

2.- Asignaturas desarrolladas en formato electrónico

3.- Incorporación de nuevos docentes al uso de estas herramientas

4.- Aumento de la disposición de los docentes en capacitarse en el uso de las TIC's en educación.

5.- La intención de desarrollar proyectos dentro de esta línea como:

Proyectos de Nuevos Enfoques en los procesos de enseñanza y aprendizaje. Actualmente esta línea se encuentra en desarrollo, no hay proyecto consolidado, pero hay un estudio no culminado que se basa en la investigación holística de los procesos de enseñanza aprendizaje en el aula.

6.- Se promueve en forma continua la creación de cursos y talleres de entrenamiento en el área de las TIC's para personal docente, para crear una cultura informática en todo el personal docente.

Finalmente, las nuevas competencias del profesorado no evitarán los problemas del fracaso escolar, pero participara en que la enseñanza sea de más calidad, y podrán ser estas competencias utilizadas en todos los contextos y situaciones de clase. Se puede decir que no hay medios mejores que otros, sino que en función de una serie de variables (características de los alumnos, estrategias didácticas, contexto de utilización, contenidos transmitidos) se mostrarán más eficaces para el alcance de unos objetivos concretos o para crear situaciones específicas de enseñanza. Las NTIC son simplemente instrumentos curriculares que deberán de ser movilizados por el profesor, cuando el alcance de los objetivos y la situación instruccional lo justifique.

La transformación profunda, hacia la adopción de las NTIC en el contexto educativo universitario, tiene que producirse a partir del apoyo de las autoridades académicas en la universidad, un cambio de actitudes y de planteamientos por parte de los profesores y del empeño responsable frente de cada uno de los alumnos.

El sistema educativo en la universidad debe adaptarse a los cambios sociales y replantearse el papel que actualmente requiere desempeñar el profesor, las competencias que debe poseer para desenvolverse en una sociedad de información.

Las nuevas formas de enseñanza y de aprendizaje exigen habilidades como investigación, búsqueda, estudio, invención, adaptación, flexibilidad, creatividad, actitudes de tolerancia a la frustración para encontrar el uso pedagógico de la tecnología. Es necesario estar preparados para triunfos y fracasos, del docente y de sus alumnos, cada vez que se intente introducir una nueva tecnología.

Las posibilidades que brindan las nuevas tecnologías como herramienta didáctica, son de sin igual importancia y es necesario aprovechar todas sus potencialidades para formar seres humanos más justos, más capaces, más cooperativos. Es determinante afirmar que lo importante no es la tecnología como tal sino lo que los actores formadores, los docentes, puedan hacer del elemento tecnológico para humanizarla.

Discusión

La tecnología aplicada a la educación ayuda mantener actualizados a docentes y alumnos en todos los campos del desarrollo intelectual (Kirsten Foshaug Vennebo and Eli Ottesen 2015), (Marjan Vermeulen et al. 2015), ya sea científico o humanístico; a actualizarse en cualquier avance del quehacer científico y/o tecnológico, ya que ésta debe ocupar un espacio particularmente importante en todas las etapas del quehacer educativo universitario (Saïd Assar 2015), (Samuel C. et al. 2015). Porque en el futuro, la calidad educativa, se basará más en la actualización, productividad y competitividad de los docentes, que en la adquisición de infraestructura (Peter Hubber and Esther Loong 2015).

La red es un medio en sí potente de multicomunicación y de desarrollo de capacidades inter y multiculturales (Karel Kreijns et al. 2013), (J. Voogt et al. 2013), pero que puede condenarse e infravalorarse si desde el momento de su iniciación (Sarah Prestridge 2012), los docentes no la acogemos con actitud abierta, creadora, selectiva y coherente con el modelo de calidad que propugnamos para la universidad, singularmente como espacio de crítica, pluralidad y estilos de utilización responsable del saber y hacer educativo (Sonia Livingstone 2012).

Ante esta dinámica, la universidad por medio de su cuerpo docente tiene un reto muy importante. Debe cuestionarse a sí mismo, repensar sus principios y objetivos, reinventar sus metodologías docentes y sus sistemas organizacionales. Tiene que replantear el concepto de la relación alumno - profesor y el proceso mismo del aprendizaje; los contenidos curriculares y revisar críticamente los modelos mentales que han inspirado el desarrollo de los sistemas educativos (P. Rodríguez et al. 2012), (Amina Cviko et al 2012).

Actualmente existe la preocupación en la Universidad Autónoma Metropolitana sobre las condiciones que debe brindar a los estudiantes para lograr una adecuada preparación, en este mundo tecnológico al que se enfrentan. Los responsables del currículo tienen la obligación de establecer en las instituciones ambientes enriquecidos, apoyados por la tecnología.

Al desempeñarse el docente en un entorno tecnológico de enseñanza-aprendizaje (Traci A. et al 2011), (Erdogan Tezci. 2011), sus funciones cambiarán por lo que es necesario redefinir su tarea profesional y las competencias que debe poseer en el desarrollo de ésta. Sin embargo, el papel que asuma el profesor en este proceso de innovación tecnológica es fundamental; es imposible que las instituciones de educación superior convencionales puedan iniciar procesos de cambio sin contar con el profesorado (Peggy A. Ertmer y Anne T. 2010). El futuro del profesor universitario está en función de su capacidad para adaptarse a las nuevas tecnologías (Jo Tondeur. et al. 2008), (Jo Tondeur. et al. 2009) y debido a ello pensamos que nuestros temas futuros de trabajo serán:

“La química nos une”

- Formación para el uso crítico de las nuevas tecnologías.
- Desarrollar la motivación en el usuario.
- Aprendizaje de situaciones reales.
- Diseño de modelos de experimentación.
- Realización de propuestas didácticas para el salón de clase.
- Incremento de métodos interdisciplinarios.
- Colaboración de centros educativos y empresas comunicativas.

Conclusión

De las anteriores propuestas presentadas se puede obtener una rápida advertencia, y es que la formación y el perfeccionamiento del profesorado en las NTIC implican actuaciones más amplias que su mera capacitación instrumental y técnica.

Bibliografía

Anderson, R. & Plomp, T. (2000) ICT Knowledge Management Competencies a plan for SITES-M3. (Research proposal). IEA, Amsterdam. (2000).

Chiraz Karamti. Measuring the Impact of ICTs on Academic Performance: Evidence From Higher Education in Tunisia, *Journal of Research on Technology in Education*, 48, 4, (322), (2016).

Jef Peeraer and Peter Van Petegem. Integration or transformation? Looking in the future of Information and Communication Technology in education in Vietnam, *Evaluation and Program Planning*, 48, (47), (2015).

Melvyn H. Lim. How Singapore teachers in a pioneer 'School of the Future' context 'deal with' the process of integrating information and communication technology into the school curriculum, *The Australian Educational Researcher*, 42, 1, (69), (2015).

Kirsten Foshaug Vennebo and Eli Ottesen. The emergence of innovative work in school development, *Journal of Educational Change*, 16, 2, (197), (2015).

Marjan Vermeulen, Frederik Van Acker, Karel Kreijns and Hans van Buuren. Does transformational leadership encourage teachers' use of digital learning materials, *Educational Management Administration & Leadership*, 43, 6, (1006), (2015).

Saïd Assar. Information and Communications Technology in Education, *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences*, 10.1016/B978-0-08-097086-8.92104-4, (66-71), (2015).

Samuel C. Avemaria Utulu and Adebayo A. Akadri. A Case of Redeemer's University Adoption of Institutional Repository Using the Principles of Electronic Information Management Systems, *Open Source Technology*, 10.4018/978-1-4666-7230-7.ch015, (269-283), (2015).

Peter Hubber and Esther Loong. Increasing Learner Engagement of Learning Technologies and Science TPACK Through Representational Challenges, *Increasing Student Engagement and Retention in e-learning Environments: Web 2.0 and Blended Learning Technologies*, 10.1108/S2044-9968(2013)000006G006, (83-112), (2015).

Karel Kreijns, Marjan Vermeulen, Paul A. Kirshner, Hans van Buuren and Frederik Van Acker. Adopting the Integrative Model of Behaviour Prediction to explain teachers' willingness to use ICT: a perspective for research on teachers' ICT usage in pedagogical practices, *Technology, Pedagogy and Education*, 22, 1, (55), (2013).

J. Voogt, O. Erstad, C. Dede and P. Mishra. Challenges to learning and schooling in the digital networked world of the 21st century, *Journal of Computer Assisted Learning*, 29, 5, (403-413), (2013).

Sarah Prestridge. The beliefs behind the teacher that influences their ICT practices, *Computers & Education*, 58, 1, (449), (2012).

Sonia Livingstone. Critical reflections on the benefits of ICT in education, *Oxford Review of Education*, 38, 1, (9), (2012).

P. Rodríguez, M. Nussbaum and L. Dombrovskaja. Evolutionary development: a model for the design, implementation, and evaluation of ICT for education programmes, *Journal of Computer Assisted Learning*, 28, 2, (81-98), (2011).

Amina Cviko, Susan McKenney and Joke Voogt. Teachers enacting a technology-rich curriculum for emergent literacy, *Educational Technology Research and Development*, 60, 1, (31), (2012).

Traci A. Carte, Ajantha Dharmasiri and Travis Perera. Building IT capabilities: learning by doing, *Information Technology for Development*, 17, 4, (289), (2011).

Erdogan Tezci. Factors that influence pre-service teachers' ICT usage in education, *European Journal of Teacher Education*, 34, 4, (483), (2011).

Peggy A. Ertmer and Anne T. Ottenbreit-Leftwich, *Teacher Technology Change*, *Journal of Research on Technology in Education*, 42, 3, (255), (2010).

Jo Tondeur, Geert Devos, Mieke Van Houtte, Johan van Braak and Martin Valcke. Understanding structural and cultural school characteristics in relation to educational change: the case of ICT integration, *Educational Studies*, 35, 2, (223), (2009).

Jo Tondeur, Ruben Hermans, Johan van Braak and Martin Valcke. Exploring the link between teachers' educational belief profiles and different types of computer use in the classroom, *Computers in Human Behavior*, 24, 6, (2541), (2008).



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Desarrollo de Páginas Web Interactivas Como Herramienta Didáctica Para La Enseñanza De La Química Inorgánica.

M. en C. José Gregorio Mares Martínez¹, M. en C. María de los Ángeles Ahumada Chávez², **Dr. Felipe Medrano Valenzuela^{1*}**

¹Departamento de Ciencias Químico-Biológicas. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, 83000, México.

²Departamento de Ciencias de la Salud. Universidad de Sonora. Campus Cajeme. Cd. Obregón, Sonora. México

email: felipe.medrano@unison.mx

En la enseñanza de la química se emplean modelos de los objetos de estudio para la comprensión de los principios que la fundamentan. En este sentido, la química inorgánica es particularmente demandante debido a la gran variedad de estructuras y de elementos que se estudian. Una manera de satisfacer dicha demanda es con el uso de las nuevas tecnologías de información y comunicación (TICs), con las cuales es posible crear actividades interactivas virtuales con modelos dinámicos para la enseñanza. En este trabajo presentamos el diseño y desarrollo de una serie de páginas web interactivas en javascript, Jsmol y html5 para apoyar el autoaprendizaje de la química inorgánica en las carreras de la división de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Universidad de Sonora.

Introducción.

Las tecnologías de Información y Comunicación (TICs) proporcionan herramientas para apoyar los procesos de autoaprendizaje y autoevaluación del conocimiento [1]. La variedad de plataformas que existen en la actualidad permite a los estudiantes acceder en todo momento a bastas cantidades de información y conocimiento lo cual posibilita su desarrollo y su aprendizaje continuo. Sin embargo, en la actualidad una buena parte de la educación universitaria en ciencias se efectúa de manera presencial apoyándose limitadamente de recursos electrónicos disponibles localmente o en la internet. Por otro lado, son escasos los recursos específicos diseñados para la enseñanza de la química adaptados a las condiciones de los programas educativos mexicanos.

La química es particularmente demandante de la construcción de modelos de sus objetos de estudio que son los átomos, las moléculas y sus reacciones [2,3]. En internet es posible encontrar diversos sitios que pueden utilizarse para apoyar la enseñanza de conceptos químicos fundamentales como la quiralidad, la simetría molecular o el análisis de la estructura 3-D de moléculas como, por ejemplo, el sitio ChemTube3d de la Universidad de Liverpool [4]. La mayoría de tales recursos, se publican en lengua inglesa, algunos son de contrato con licencia como es el caso de Odyssey de la compañía wavefunction, inc y hay pocos sitios en español. En los sitios web de libre acceso, el programa Jmol [5, 6] es la herramienta de software más utilizada para producir páginas web con estructuras químicas interactivas.

En el Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad de Sonora hemos desarrollado una biblioteca virtual de recursos para apoyar el aprendizaje de la química fundamental (<http://www.qb.uson.mx/QAII/wflogin.aspx?ReturnUrl=%2fqaii%2f>) principalmente de la fisicoquímica y de la cinética química específicamente, la cual contiene recursos interactivos para el manejo de datos experimentales y de apoyo a lo expuesto en clase.

En fechas recientes hemos incorporado recursos interactivos donde los estudiantes exploran la estructura y las propiedades de diferentes compuestos con el fin de apoyarlos a construir su conocimiento en química

inorgánica. Para tal fin, hemos desarrollado una serie de páginas Web 2.0 basadas en JSmol, javascript y HTML5 como recurso didáctico para apoyar la comprensión de diferentes conceptos de la química inorgánica.

Resultados y Discusión.

El programa de código abierto Jmol es una herramienta poderosa para la exploración de estructuras moleculares, macromoleculares y de rayos x [7,8]. Posee la capacidad para mostrar distintas configuraciones moleculares, analizar la simetría, mostrar propiedades, visualizar espectros y permite la creación de páginas basadas en javascript que pueden ejecutarse en cualquier navegador y/o dispositivo. Por otro lado, javascript es un lenguaje de programación que se ejecuta en el navegador del usuario y que permite la interacción con la página web y la creación de páginas dinámicas. La combinación del estándar HTML5 con javascript constituye la llamada web 2.0 [9].

Empleando el software arriba mencionado, se construyeron páginas interactivas para abordar los temas: simetría molecular, relación estructura-fuerza de oxiácidos, teoría del campo cristalino, estructura de sólidos cristalinos, los orbitales atómicos y la teoría del orbital molecular. Todas las páginas fueron diseñadas siguiendo el esquema didáctico previamente definido. En general, en la primera parte el estudiante recibe instrucciones básicas de como interactuar con las estructuras a través de la consola de jsmol o en el menú interactivo del mismo. En seguida, el estudiante interactúa con la estructura y contesta una serie de cuestiones relativas a la molécula y sus propiedades. En un tercer momento el estudiante deberá elaborar un resumen de los principios y las relaciones descubiertos durante la actividad los cuales son enviados al instructor como evidencia. Las actividades se evalúan de acuerdo con la rúbrica correspondiente. En la figura 1 se presenta el ejemplo de una página web.

Figura 1. Ejemplo de página web mostrando el menú y la consola de jsmol para manipular e interactuar con la estructura del ácido perclórico

Las actividades se realizaron (aunque no se limitan a ella) en el aula. Trabajando en equipo los estudiantes discutieron las experiencias y los datos obtenidas de la interacción con la página web para llegar a una conclusión colectiva relativa al concepto estudiado. En este sentido las páginas apoyan la adquisición de competencias básicas y genéricas tales como: El trabajo en equipo, el autoaprendizaje, la autoevaluación y el pensamiento lógico y crítico.

En conclusión, la combinación de jmol con programación javascript permite la creación de páginas web interactivas que ayudan al estudiante visualizar conceptos y adquirir conocimientos clave química inorgánica. Lo aquí presentado es fácilmente aplicable a otras áreas de la química.

Metodología

Programas de Computo

Los programas empleados fueron los siguientes. Jmol versión 14.29.14, Gaussian 09 para calcular estructuras y propiedades, kompozer como editor web y Microsoft visual studio code como interface de programación.

Diseño didáctico de las páginas Web.

El primer paso fue definir claramente los conceptos a enseñar y se seleccionaron las estructuras y compuestos que mejor funcionaran para mostrarlo. Con el uso de Gaussian se generaron las estructuras y se calcularon las propiedades moleculares más importantes como el diagrama de orbitales moleculares, momento dipolar, cargas, etc. En todos los casos empleamos un nivel de teoría DFT b3lyp/6-31G(d).

Los resultados de los cálculos se analizaron con el programa Jmol que posee una funcionalidad para crear y exportar páginas web en javascript (jsmol) y HTML5 que pueden correr en cualquier dispositivo o navegador sin las restricciones inherentes al lenguaje JAVA. Las paginas se modificaron y ajustaron para incluir cuestionarios de opción múltiple y menú de selección de respuestas para que los alumnos respondieran a preguntas guía y recibieran la retroalimentación necesaria. Todas las páginas son accesibles y publicas liberadas bajo la licencia creative commons y se localizan en la dirección electrónica <http://www.fcquimica.org/qi/>.

Conclusión

El material didáctico presentado en forma de página web interactivas permite presentar información química relevante para los estudiantes de química inorgánica, principalmente de la estructura y las propiedades de los compuestos lo cual apoya significativamente el aprendizaje de los estudiantes.

Bibliografía

- [1] Cataldi, Z.; Chiarenza, D.; Dominighini, C.; Donnamaría, C. TICs en la enseñanza de la química. Propuesta para selección del Laboratorio Virtual de Química (LVQ). **2010**, 5.
- [2] Chamizo, J. A. Filosofía de la química: I. Sobre el método y los modelos. *Educación Química* **2009**, 20 (1), 6–11.
- [3] Ricardo Valdez; Minerva Guevara. Los modelos en la enseñanza de la Química: algunas de las dificultades asociadas a su enseñanza y a su aprendizaje. *Educación Química* **2004**, 15 (3), 243–247.
- [4] Chemtube3d-Interactive animations and structures. <http://www.chemtube3d.com/> consultado el 24/julio/2018.
- [5] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/> Consultado el 24/julio/2018.

[6] http://wiki.jmol.org/index.php/Websites_Using_Jmol. Consultado el 24/julio/2018.

[7] Gutow, J. H. Easy Jmol Web Pages Using the Jmol Export to Web Function: A Tool for Creating Interactive Web-Based Instructional Resources and Student Projects with Live 3-D Images of Molecules without Writing Computer Code. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87* (6), 652–653.

[8] Tully, S. P.; Stitt, T. M.; Caldwell, R. D.; Hardock, B. J.; Hanson, R. M.; Maslak, P. Interactive Web-Based Pointillist Visualization of Hydrogenic Orbitals Using Jmol. *Journal of Chemical Education* **2013**, *90* (1), 129–131.

[9] Cass, M. E.; Rzepa, H. S.; Rzepa, D. R.; Williams, C. K. The Use of the Free, Open-Source Program Jmol To Generate an Interactive Web Site To Teach Molecular Symmetry. *Journal of Chemical Education* **2005**, *82* (11), 1736.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Trabajos experimentales estudiantiles bajo el sistema ABP en el curso de laboratorio de fisicoquímica farmacéutica, F.Q.-UNAM.

Miriam Novelo Torres¹, Carlos Juárez Osornio¹

Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, UNAM, Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04510, CDMX, México. omeollin@unam.mx

Resumen

Para el curso experimental de Fisicoquímica Farmacéutica (optativa), se ha iniciado la implementación de una modalidad del sistema Aprendizaje Basado en Problemas. Se solicita a los grupos de trabajo una propuesta de experimento, el cual deben desarrollar por sí mismos, sólo con una asesoría mínima por parte del profesor. Las propuestas pueden ser originales o tomadas con modificación de artículos u otro tipo de referencias. El protocolo diseñado, se debe fundamentar y evaluar dentro de las áreas cinética química, fenómenos de superficie y/o Sistemas dispersos. En este trabajo se presentan algunos experimentos desarrollados a lo largo del semestre (grupo 1) y de cinco sesiones efectivas (Grupos 2 y 3, que primero realizan seis prácticas tradicionales).

Introducción

A partir de los cambios de planes de estudio, este curso dejó de ser obligatorio, aunque era fundamento de cursos posteriores, como Tecnología Farmacéutica, Biofarmacia y otros más. El laboratorio de Fisicoquímica Farmacéutica se imparte a tres grupos, el aforo máximo es de quince alumnos en cada uno. Desde su reanudación como curso optativo (8vo. y 9no. semestres), se propone el desarrollo de un experimento sencillo propuesto por cada equipo de trabajo. Inicialmente se ocupaba una clase y debía ser preparado con dos semanas de anticipación, con el tiempo se plantearon modificaciones, de forma tal que en el semestre que concluyó, se contó con cinco o seis clases efectivas para el desarrollo del proyecto final (grupos 2 y 3) y, de todo el semestre, para el grupo 1. La metodología aplicada es modificación al sistema Aprendizaje Basado en Problemas. Cabe mencionar que este curso abarca tres áreas de la fisicoquímica: cinética química, fenómenos de superficies y sistemas dispersos, que representan, actualmente, parte de los fundamentos fisicoquímicos de cursos previos (Bioquímica, Biofarmacia, Inmunología, Tecnología Farmacéutica, Análisis de medicamentos, entre otros)

Objetivos

El objetivo de implementar el sistema ABP en el curso experimental de Fisicoquímica Farmacéutica, es promover en el alumnado, un mayor desarrollo de habilidades, creatividad y conocimientos adquiridos por sí mismos, en resumen una actitud autogestiva al diseñar un protocolo propio, considerando fundamentos y/o evaluaciones fisicoquímicas, en acuerdo al contenido experimental y teórico del curso, y en comunión con cursos previos (Tecnología Farmacéutica, Biofarmacia, Análisis de Medicamentos, etc.) dada la aplicación multidisciplinaria de esta materia.

En el presente trabajo, se presentan algunos proyectos desarrollados en los tres grupos de laboratorio.

Exposición

En cada grupo de laboratorio (son tres), se estructuran de tres a cuatro grupos de trabajo (generalmente integrado por 3-4 personas), que deben proponer o elegir un tema; presentar el protocolo del procedimiento experimental considerando una estructura: Tema, antecedentes, objetivos y expectativas; lista materiales, equipos y sustancias a ocupar (debe revisar que se cuenta con ello en el laboratorio docente), estrategia experimental y referencias. Este protocolo se revisa con cada grupo para apreciar sus conocimientos previos y expectativas personales. Cada grupo de trabajo expone el tema elegido. Durante el desarrollo del

protocolo se puede modificar la estrategia o se puede cambiar de tema según la evaluación de los resultados preliminares. El profesor revisa el trabajo experimental y cuestiona. Al final, se efectúa la exposición de resultados y se entrega un informe escrito. El grupo 1 de laboratorio, cuenta con todo el semestre para su tema y se capacita en el manejo de equipos durante el desarrollo de su trabajo; los grupos de laboratorio 2 y 3, cuentan con cuatro a cinco sesiones; previamente, son capacitados en la operación de equipos con los protocolos tradicionales.

Productos

Grupo de laboratorio 1

1) Elaboración de Liposomas con propiedades analgésicas.

Se intentó la elaboración de un liposoma conteniendo ácido acetil salicílico. A partir materiales con bajo costo, como la lecitina de soya y tensoactivos etoxilados. Se investigó la identidad estructural, métodos de obtención y caracterización instrumental de estos sistemas, actividad que invirtió un mes. Posteriormente, se desarrolló el trabajo experimental donde la utilización del Diagrama ternario permitió identificar la proporción óptima de los componentes principales. Al final de varias modificaciones, el producto elaborado se caracterizó mediante espectroscopia UV, pero presentó inestabilidad por lo que se consideró que en lugar de emulgel, se elabore un gel.

Foto.- Fracciones recuperadas de los diferentes puntos de la trayectoria 1, para descripción y caracterización del sistema de liposomas.



2) Emulsión tópica de Ibuprofeno

En este trabajo, se extrajo el fármaco de tabletas comerciales mediante una propuesta respaldada por trabajos previos. La emulsión fue obtenida con materiales de bajo costo, la estrategia de trabajo se afinó después de varios intentos y análisis. Finalmente, lograron diseñar el método para producir una emulsión estable. En este estudio experimental, también se aplicó el diagrama ternario para determinar la composición óptima de los componentes, se efectuaron pruebas de evaluación y caracterización mediante análisis espectroscópico, conductancia y actividad reológica. Se logró formar una emulsión aceite en agua al 20%, se concluyó que la concentración de ibuprofeno es segura y eficaz y de fácil unción, debida a sus propiedades de fluido pseudoplástico y tixotrópico.

Grupo de Laboratorio 2

3) Elaboración de perlas de alginato con Vitamina C.

El equipo contó con cuatro sesiones para desarrollar el protocolo. La actividad consistió en elaborar dos preparados: las perlas de alginato y una emulsión O/W. Primero, se prepararon tres concentraciones crecientes de alginato y de Carbonato de calcio, para determinar la combinación óptima para la formación de las perlas. Paralelamente, se elaboró la emulsión (Fase oleosa: vaselina, Tween 20 y span 20; fase acuosa:

alginato, ácido cítrico y agua). Posteriormente, determinadas las concentraciones óptimas para generar las perlas de alginato, se procedió a la encapsulación de la vitamina C al momento de formar las perlas, y se añadió un colorante. Al momento de incorporar las perlas con la emulsión como vehículo, el resultado no fue el esperado. Resolvieron cambiar la emulsión por un gel alcohólico, pero el sistema se desestabilizó. Finalmente, observaron que era necesario lavar las perlas con etanol y agua, antes de incorporarlas al gel. Dado el tamaño de las perlas, se decidió evaluar la viscosidad de las diferentes soluciones de alginato mediante el viscosímetro Brookfield LV y con dos husos especiales (#16 y #31). El valor de pH para el producto final es de 7, por lo que se infirió que la vitamina C estaba encapsulada. Dos semanas después observaron que el colorante de las perlas difundió hacia el gel. Finalmente, concluyeron que las disoluciones óptimas para formar las perlas son: 1% de alginato y 5% de CaCl_2 ; que hubo encapsulación de la vitamina en las perlas y las soluciones de alginato corresponden a un fluido no newtoniano de tipo pseudoplástico (lo que permite su aplicación en la piel) y no se pudo determinar la estabilidad del preparado.

4) Elaboración y caracterización reológica de una crema limpiadora.

Para la elaboración de esta crema, se prepararon la fase acuosa (agua, trietanolamina, glicerina y parabenos) y la fase oleosa (aceite mineral, ácido esteárico y alcohol cetílico), cada una a $T = 45-50^\circ\text{C}$. La mezcla y agitación de las dos fases se efectuó a la misma temperatura. Se midió la viscosidad en un equipo Brookfield RV a diferentes temperaturas (8°C , 22°C , 30°C , 40°C y 50°C). Con los datos de viscosidad obtenidos a 50 rpm, se comparó el comportamiento de las muestras en los husillos disponibles (no. 7, 6, 5, 4 y 3) a las diferentes temperaturas contempladas. Se evaluó el comportamiento reológico a 50°C , con el gráfico η vs rpm. Finalmente, se aplicó la Ecuación de Arrhenius en función de la viscosidad con el fin de predecir la viscosidad a una temperatura dada. Se determinó que la crema elaborada es un fluido no newtoniano, se obtuvo una gráfica predictiva de viscosidad a diferentes temperaturas, para este producto.

5) Prueba de detergencia entre dos tipos de presentación de un detergente para ropa.

Se seleccionó un detergente para ropa en dos presentaciones. Se evaluó la tensión superficial de disoluciones seriadas de ambas presentaciones, se encontró que el jabón en polvo disminuyó a un valor 29.69 mN/m , mientras que el jabón líquido, la disminución fue abrupta con un valor final de 33.29 mN/m . Se efectuó una prueba semi-cuantitativa del grado de espumación usando una probeta y un espumómetro, se midió la viscosidad y la detergencia. Se determinó que la presentación en polvo tiene mayor acción detergente en comparación al jabón líquido, al usar cantidades equivalentes. Cada presentación, contiene diferente concentración del tensoactivo.

Grupo de laboratorio 3

6) Formulación una pasta dental.

Usando un diagrama ternario se delimitaron zonas probables de características determinantes para elegir un producto de mejor calidad. Se comparó el producto frente a un producto comercial mediante algunas evaluaciones: se implementó una prueba de detergencia coloreando la cáscara de huevos; se probó la abrasividad con base a la norma NMX-K543-CNCP-2014, entre otras características. Finalmente, se acondicionó el producto diseñando su presentación terminal.

Tabla-Comparación de características de la pasta elaborada frente a una comercial.

Característica	Pasta dental comercial	Pasta dental fabricada
Olor	Menta	Mentol suave
Color	3 colores (verde, azul y blanco)	Azul
Textura	Suave	Suave
Grumos	Sin grumos	Sin grumos
Abrasividad	No es abrasiva	No es abrasiva
Formación de espuma	1.8 cm	4.2 cm
Capacidad de limpieza	++	++

7) Elaboración de un gel fijador .

En la elaboración del gel fijador, se consideró a la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM), para evaluar y modificar la viscosidad del producto. Se probó la acción de fijación prolongada con muestras de cabello que fueron observadas una semana después de la aplicación del producto y que sirvió para elegir la mejor formulación. En este caso, se usó el diagrama ternario en la formulación base, variando la composición de PVP primero; elegido el mejor sistema se agregaron otros componentes para mejorar la calidad del producto, para este segundo sistema se varió la composición de carbopol, generando una segunda trayectoria en el diagrama ternario.

Tabla.-Cambio de Proporción de Carbopol para el Gel fijador

#	Carbopol		PVP		TEA		EDTA		AGUA		%TOTAL
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	
1	0.15	0.30	1.5	3.01	0.2	0.40	0.01	0.02	48	96.27	100
2	0.25	0.50	1.5	3.00	0.2	0.40	0.01	0.02	48	96.08	100
3	0.35	0.70	1.5	3.00	0.2	0.40	0.01	0.02	48	95.88	100

4	0.45	0.90	1.5	2.99	0.2	0.40	0.01	0.02	48	95.69	100
5	0.55	1.09	1.5	2.98	0.2	0.40	0.01	0.02	48	95.50	100

Discusión

Para cada uno de estos trabajos, los equipos revisaron información tanto por internet como en biblioteca y experiencia en cursos anteriores, ya mencionados. En cada caso, se planteó la estrategia de producción y durante su desarrollo experimental, efectuaron modificaciones según los resultados obtenidos. Otros temas abordados del curso experimental son: evaluación de viscosidad para observar el comportamiento reológico ya sea mediante los gráficos “n vs rpm” ó “F’ vs rpm”, para identificar el tipo de fluido, determinación novedosa para ellos. Para el caso de la crema, además se aplicó un método empleado en cinética química (tema que no se abordó en el curso experimental) donde se determinó la energía de activación del momento en que se aplica el esfuerzo de cizalla para promover el flujo. La aplicación del Diagrama de Fases, en la formulación del gel fijador y la pasta dental, permitió determinar la composición óptima de los componentes principales del sistema.

Conclusiones

Los equipos de trabajo, lograron dar solución a incidentes, problemas y carencias para lograr los objetivos planteados, adecuaron evaluaciones fisicoquímicas vistas en el curso e implementaron otras. Comprendieron la importancia de los fundamentos fisicoquímicos en la elaboración y evaluación de los coloides formulados, incluida la obtención de sistemas de liberación de fármacos.

El asesoramiento en la redacción de los métodos experimentales y la forma de usar los resultados adversos en incursiones no exitosas, para que finalmente logren obtener resultados satisfactorios, hizo posible generar en los alumnos, el espíritu investigador que todo alumno de las ciencias debe tener. Finalmente, la redacción de informe tipo artículo científico en algunos casos, las exposiciones de trabajos y la presentación de carteles, complementan su enseñanza profesional.

Agradecimientos

Se agradece el entusiasmo de los alumnos del semestre 2018-2 para resolver los proyectos elegidos. Se agradece al proyecto PAPIME PE 214916 por los recursos otorgados.

Referencias

ABP

Cuellar M. (2016). Aprendizaje basado en problemas (ABP) como estrategia para la enseñanza del tema “Evolución” en el Bachillerato. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Estado de México, México. pp 17-24,

De Graaff E. & Kolmos A. (2003). Characteristics of Problem-Based Learning. International Journal of engineering education. 19(5):657-662.

Galotti K. M. (2014). Cognitive Psychology in and out of the Laboratory. Edición 5. E.U.A.: SAGE Publications. pp 1-35.

Para Trabajos experimentales

Vázquez González M. Leticia, “Desarrollo y caracterización de liposomas para la aplicación tópica de fármacos”, Tesis.Doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, 2015, (en línea), (Recuperado de <http://hdl.handle.net/2445/96000>, 5/05/18, 17:30hrs)

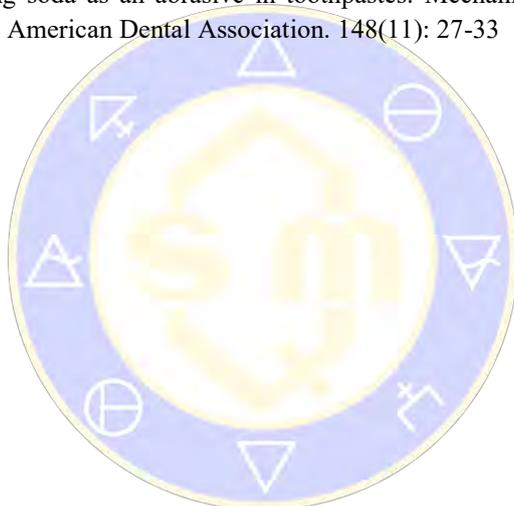
D. Sabín Fernández, “Estabilidad coloidal de nano estructuras liposómicas”, 2007, USC. pág.18-26.

Rowe, C. Raymond.(2006) Handbook of Pharmaceutical Excipients. USA. 5ta Edición. Pharmaceutical Press.

Aulton, E. (2004) Farmacia, la ciencia del diseño de las formas farmacéuticas, España: Elsevier, 2° edición, pp 49-50, 342-344, 352-353.

Delmar, C., y Huachun C. Determinación de la energía de activación de flujo en ligantes asfálticos.

Anderson, H. (2017). Baking soda as an abrasive in toothpastes: Mechanism of action and safety and effectiveness considerations. American Dental Association. 148(11): 27-33



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Recursos digitales y su uso en la enseñanza para una formación integral de los estudiantes

Esteban Minor Pérez^{1,2}, Miriam Vega Loyola¹

¹ TESOEM, Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México; **Ingeniería Ambiental**, paraje San Isidro S/N, barrio de Tecamachalco, la Paz, estado de México, C.P. 56400, México.

² FES-Zaragoza, Campus II, Universidad Nacional Autónoma de México, **Ingeniería Química**, Batalla 5 de Mayo S/N, Iztapalapa, Ejercito Oriente, C.P. 09230, Ciudad de México.

Resumen

En el presente trabajo se analizó y reflexionó de cómo se puede favorecer la calidad de la educación presencial mediante el uso de los recursos digitales para afrontar los retos y desafíos de la educación en el siglo XXI. La pertinencia de las Tecnologías de la información y la comunicación (TIC) en centros de educación superior deberán evaluarse en función de su impacto en la formación de los alumnos, verificando si realmente mejora la calidad del proceso de enseñanza-aprendizaje al crear ambientes de aprendizaje en línea. El hecho es que el uso de las herramientas digitales aplicadas a la educación va en aumento, esto debido principalmente a que cada año que pasa se incrementa el número de usuarios que usan teléfonos móviles (teléfonos inteligentes), notebook y tablets con acceso a internet. El advenimiento de los recursos digitales que favorecen la comunicación y el intercambio de información en el mundo actual, están ayudando a simplificar el quehacer docente universitario en México y los procesos de enseñanza-aprendizaje. El presente trabajo reconoce que mediante una adecuada planeación didáctica se podrán especificar los objetivos de aprendizaje y los contenidos de aprendizaje y, a partir de éstas, el docente podrá proponer los recursos didácticos y digitales y las estrategias de aprendizaje más apropiadas en línea que faciliten el aprendizaje de los alumnos mediante uso de las herramientas de ofimática, ambientes virtuales de aprendizaje, evaluación y seguimiento de alumnos y redes sociales.

Palabras clave: TIC, aprendizaje, educación

Abstract

In the present work, we analyzed and reflected on how the quality of face-to-face education can be fostered through the use of digital resources to face the challenges and challenges of education in the 21st century. The relevance of Information and Communication Technologies (ICT) in higher education centers should be evaluated according to their impact on the training of students, verifying if it really improves the quality of the teaching-learning process when creating learning environments online. The fact is that the use of digital tools applied to education is increasing, mainly due to the fact that every year that passes increases the number of users who use mobile phones (smart phones), notebooks and tablets with Internet access. The advent of digital resources that favor communication and the exchange of information in today's world, are helping to simplify the university teaching task in Mexico and the teaching-learning processes. The present work recognizes that by means of an adequate didactic planning it will be possible to specify the learning objectives and the learning contents and, from these, the teacher will be able to propose the didactic and digital resources and the most appropriate online learning strategies that facilitate the student learning through the use of office tools, virtual learning environments, evaluation and monitoring of students and social networks.

Key Words: Ict, learning, education

Introducción

De acuerdo a un estudio realizado por We are social y Hootsuite, en 2018 el número de usuarios de internet a nivel mundial supera el 50 % de la población, es decir aproximadamente 4000 millones de habitantes están conectados a internet.

Por otro lado, según estudio realizado por INEGI sobre hábitos de los usuarios del internet en México al finalizar 2017, México cuenta con una población de más de 120 millones de habitantes de los cuales 71.3 millones están conectados a internet es decir el 59.4 % de la población tuvo conexión a internet.

Las principales actividades de los usuarios de internet en 2017 en México son: obtener información (96.9 %), entretenimiento (91.4 %), comunicación (90.0 %), acceso a contenidos audiovisuales (78.1 %) y acceso a redes sociales (76.6 %).

Otro dato interesante, es que por primera vez, el uso de redes sociales toma la delantera con el 85 % a través de un teléfono móvil, seguido de la búsqueda de información con 78 % y en tercer lugar el uso del correo electrónico con 73 %. Por consiguiente, las principales actividades realizadas en internet están referidas a la búsqueda de información, como medio de comunicación y acceso a contenidos audiovisuales. Sin embargo, esto no ha logrado el desarrollo educativo de las personas, parece que sucede lo contrario, debido a que el uso del internet en México está supeditado exclusivamente a la Comunicación (chat, redes sociales y e-mail) y contenidos audiovisuales en you tube. Por otro lado, en el ámbito educativo a nivel superior se usa el internet solamente para buscar información en tiempo real pero sin razonar sobre la calidad de la información obtenida y sin la apropiación por parte del alumno de dicha información. Entonces, aquí se analiza y se reflexiona de cómo se pueden proponer estrategias que permitan usar las TIC de manera tal que se transforme la información en conocimiento, que se profundice en ese conocimiento para resolver problemas y que se genere nuevo conocimiento.

El conocimiento es mucho más que mera información. La información son datos procesados con una utilidad general, mientras que el conocimiento significa formas, métodos y maneras de resolver problemas y herramientas o medios de producción para generar a su vez o más conocimiento o productos y servicios con un valor añadido, útil y cuantificable para la sociedad.

Las TIC, son una herramienta digital que facilita el manejo de información para crearla, compartirla, modificarla, enriquecerla y transformarla en conocimiento, según Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Es por eso que las TIC también se están usando para apoyar la educación y la capacitación en México. Es decir, el desempeño de las instituciones de Educación Superior será influenciado por el uso de las TIC. En el caso particular del proceso de enseñanza -aprendizaje dicha influencia será multifactorial, donde el docente tendrá que modificar su rol tradicional y pasar a ser un gestor y administrador que guíe el proceso de aprendizaje de los alumnos. Es decir la figura del docente seguirá siendo vigente y preponderante y en gran parte será responsable del éxito o el fracaso en el proceso de enseñanza-aprendizaje, ya que entre mayor sea la comunicación que exista entre el docente y el alumno más se favorecerá el proceso de enseñanza-aprendizaje, y las TIC ayudaran a fomentar esa comunicación, que si se hace de una manera adecuada las TIC estarán destinadas a mejorar la calidad de la educación.

En el documento de la UNESCO (2008), se hace mención de que para mejorar la educación es necesario incrementar la comprensión tecnológica por parte de los alumnos y de los docentes mediante la integración de competencias en TIC mediante tres enfoques: 1) Enfoque de nociones básicas de TIC, 2) Enfoque de profundización del conocimiento y 3) Enfoque de generación de conocimiento. Es decir, si se desea mejorar la calidad de la educación no basta con tener conocimientos básicos de las TIC que sirvan exclusivamente para buscar información y comunicarte con tus semejantes, es necesario que esta información se convierta en conocimiento para poder resolver problemas más complejos y más realistas de nuestras sociedades, y que los alumnos sean capaces de unir los conocimientos previos con los actuales generando un andamiaje

que permita generar nuevo conocimiento a través de la investigación, siendo éste el verdadero reto y desafío de la educación del siglo XXI.

En el documento de la UNESCO (2011) hace referencia a la incorporación de las tecnologías de la información y las comunicaciones (TIC) a los sistemas educativos y de su impacto en los aprendizajes de los alumnos, aun cuando no hay un consenso sobre si éstas mejorarán los entornos de aprendizaje es un hecho que las TIC invaden nuestros sistemas educativos y que contribuyen para bien o para mal en el modelo educativo del siglo XXI. Por consiguiente, en este trabajo se reflexiona de como los docentes están incorporando las TIC en su quehacer educativo y como están favoreciendo o no la calidad de la educación.



Fig. 1 Proyector de acetatos



Fig. 2 Proyector de transparencias o diapositivas

Dado que las TIC estarán llamadas a jugar un rol importante en la calidad de la educación es evidente que se deberían aprovechar como recursos digitales para el aprendizaje. La infraestructura de los sistemas educativos ha estado cambiando en los últimos 20 años. Con nostalgia recuerdo los recursos no digitales como el proyector de acetatos que se muestra en la Fig. 1 o el proyector de filminas o transparencias que se muestra en la Fig. 2, el rotafolió, bíper, el fax, la máquina de escribir, etc.; es decir, las TIC siempre han existido pero con el advenimiento de programas computacionales de ofimática como el MS office, WordPerfect, Lotus 123, Harvard Graphics, entre otros. Posteriormente, la fibra óptica, el internet, redes inalámbricas Wi-Fi, la World Wide Web, los sistemas operativos desde el MS DOS, Windows, Linux, Android; navegadores como Netscape 7.0, Internet Explorer 6.0, Google Chrome y Mozilla Firefox; buscadores como yahoo, Bing, google y el uso de las notebook, tablets y teléfonos móviles con acceso a

internet, los ciudadanos están adquiriendo gran cantidad de información fuera del aula, tomando decisiones rápidamente y teniendo conectividad con un mundo globalizado.

La introducción de las TIC en los sistemas educativos pone en evidencia los nuevos roles que deberán asumir los docentes y los alumnos. Los primeros, deberán salirse de su rol clásico como única fuente del conocimiento y los alumnos podrán adquirir mayor autonomía y responsabilidad en su aprendizaje.

La docencia deberá concebirse de una manera más integral y orientada al aprendizaje, a la generación de conocimientos, y la solución de problemas complejos y cada vez más reales. Por lo cual el docente del siglo XXI deberá estar orientado a promover ambientes de aprendizaje a través del uso de las TIC. En este trabajo se da a conocer como el docente puede favorecer su quehacer docente creando ambientes de aprendizaje en línea utilizando las diferentes herramientas digitales que se ofrecen de forma gratuita en la red, para lo cual el docente que desee crear ambientes de aprendizaje en línea, deberá considerar si estos serán de manera sincrónica o asincrónica, bajo el entendido de que la comunicación sincrónica, se da en tiempo real, es decir los participantes están conectados en el mismo momento, en cambio, la comunicación asincrónica hace referencia a una comunicación que no se produce en tiempo real, es decir, los participantes no están comunicados en el mismo espacio de tiempo.

RETOS Y DESAFIOS DE LA EDUCACIÓN EN EL SIGLO XXI

Los retos y desafíos de la educación en el siglo XXI están encaminados a la readaptación del modelo comunicativo, de la teoría de aprendizaje, el cambio de los roles de docente y alumno y la readaptación de las comunidades de colaboración en escenarios virtuales, garantizando con ello los tan famosos aprendizajes significativos usando las TIC a través de un trabajo colaborativo.

El uso de las TIC nos ofrece una multitud de posibilidades para facilitar ambientes de aprendizaje en línea y dependiendo del tiempo disponible y de las necesidades de los usuarios existen diferentes herramientas digitales disponibles de manera gratuita y que se pueden utilizar con fines educativos. Pero para hacer un uso adecuado de las nuevas tecnologías es necesario que el docente se salga del perfil docente predominante hacia una práctica docente dirigida al aprendizaje y centrada en el alumno y que pueda incorporar la informática en su quehacer docente para realizar con mayor facilidad y eficiencia sus tareas habituales y proponer nuevos e innovadores procesos de enseñanza aprendizaje. Por consiguiente, el conocimiento tecnológico por parte de los docentes es condición necesaria para avanzar hacia la integración de las TIC en los sistemas educativos, más no suficiente.

Las TIC se pueden utilizar de muy diversas maneras en los procesos educativos y los podemos clasificar en: servicios de almacenamiento en la nube, que consiste en un modelo de servicio en el cual la información se almacena, se administra y se respalda de manera remota, típicamente en servidores que están en la nube y que son gratuitos o de bajo costo y su acceso puede ser desde cualquier computadora sin necesidad de estar usando una memoria USB. Algunos de los servicios de almacenamiento en la nube son: Adrive, Amazon Cloud Drive, Dropbox, Google Drive, icloud, onedrive, etc.

Servicios de mensajería digital o mensajería instantánea que es una forma de comunicación en tiempo real entre dos o más personas basada en texto, chat o video llamadas. La comunicación se da a través de dispositivos móviles conectados a internet sin importar la distancia que exista entre ellos. Algunos de los servicios de mensajería de relevancia se pueden mencionar a Facebook, Skype, Twitter, Line, Hangouts, WhatSapp e Instagram.

Servicios de presentaciones digitales de contenidos y que es una herramienta web gratuita muy sencilla y eficaz para comunicar ideas y que pueden llevar imágenes, textos, videos y archivos de audio. Toda la presentación está formada por un conjunto de elementos que sirven para reforzar una idea, haciéndola más

atractiva e intuitiva para el alumno. Algunos servicios de presentación son: Prezi, wordpress, Padlet, Edmodo, Edmaze, Photosanck, ucasmo, entre otros.

También se tiene algunas aplicaciones para favorecer el debate y el trabajo colaborativo, siendo un enfoque didáctico con grandes ventajas para los alumnos. Algunos de recursos para debatir y colaborar son: Blogger, WordPress, Wikia, Wikispaces, Google Hangouts. También son recursos para trabajo colaborativo el Office 365, Zoho y Google apps for education, entre otros.

Por otro lado, la planeación didáctica será indispensable para que el docente pueda lograr aprendizaje significativo exitoso, entonces el docente deberá conocer los planes y programas de estudio, los estilos de aprendizaje de los alumnos, el modelo educativo de la institución, los instrumentos de evaluación, etc. Esta planeación didáctica será indispensable para realizar una planeación de una clase que contemple el tema a tratar, las actividades a desarrollar, las competencias a fomentar y los aprendizajes esperados, los recursos didácticos y digitales empleados, el tiempo requerido y los aspectos a evaluar y de seguimiento académico de los alumnos.

La evaluación y seguimiento de los alumnos se puede realizar con herramientas como Moodle, socrative, additio app, classroom. Existen diferentes formas de evaluar a los alumnos a través de formularios de google para preguntas de opción múltiple, falso-verdadero; calificados automáticamente con flubaroo, rúbricas, lista de cotejo, cuestionario, crucigramas, sopa de letras, etc.

El uso de plataformas de aprendizaje diseñadas para proporcionar a educadores un sistema integrado, único, robusto y seguro para crear ambientes de aprendizaje de forma gratuita. Algunas plataformas que se pueden utilizar de manera gratuita son Moodle, Dropbox, google classroom, etc.

La generación de páginas web con google sites y aulas virtuales con moodle, o plataformas con google classroom con fines educativos puede ser una herramienta muy adecuada para facilitar el proceso de enseñanza-aprendizaje de las asignaturas de cualquier plan de estudios, mediante el uso de las aplicaciones que ofrece google Chrome. Donde se puede generar una plataforma haciendo uso del software classroom. Esta plataforma permite interactuar con los alumnos para realizar múltiples actividades, llevando un registro de las actividades realizadas durante un curso y un control de las fechas en que son entregadas las actividades al quedar almacenadas en google drive. Google drive es una plataforma de almacenamiento que favorece el trabajo colaborativo entre docentes o entre docentes y alumnos, esto es posible si el responsable de generar un documento comparte con otros docentes, o con sus alumnos a través de una invitación utilizando su correo electrónico y poder generar un debate sobre un tema en particular. Ambos, google drive como google classroom favorecen el trabajo colaborativo, ya que puede compartir la plataforma con docentes invitados, alumnos o el jefe inmediato. También puedes realizar exámenes en línea o mandar un anuncio.

Google Chrome inicio en el 2008 y permite navegar por la Web con una notebook, teléfono móvil y/o Tablet y ofrece comunicación a través de Gmail, inbox, hangouts, calendar, grupos; almacenamiento con google drive y colaboración a través de documentos, hojas de cálculo, presentaciones, formularios o sites.

Una de las aplicaciones que se requiere para almacenar la información y que será compartida la ofrece google drive, que ofrece de inicio 15 GB de almacenamiento gratuito en la nube de google para guardar fotos, videos, grabaciones, archivos, documentos, etc.; se puede invitar a otros usuarios a ver o descargar los archivos que quieras y que trabajen en ellos, sin necesidad de enviar archivos adjuntos por correo electrónico. Esta capacidad de almacenamiento será necesaria para almacenar la información de los alumnos como puede ser ensayos, reportes, tareas, exámenes, sin necesidad de usar papel. Dropbox también es una plataforma que ofrece almacenamiento gratuito en la nube para almacenar documentos, videos, fotos,

etc. Y que pueden ser consultados desde cualquier dispositivo que este conectado a internet, en particular un teléfono móvil inteligente.

A partir de 2017 google classroom ésta disponible para cualquier usuario a partir de un correo individual de Gmail en forma gratuita para crear una clase y disfrutar de las ventajas de esta herramienta educativa; permitiendo a docentes y alumnos estar conectados para distribuir tareas, aplicar exámenes, comunicarse con sus alumnos, entregar reportes de prácticas, etc. A través de esta plataforma el docente podrá organizar sus tareas habituales de manera muy sencilla.

Finalmente, con google sites se puede crear una página web desde google drive y poderla compartir con los alumnos a través de google classroom, esta página se puede usar para compartir información y favorecer la comunicación entre el docente y los alumnos.

AMBIENTES DE APRENDIZAJE CON RECURSOS DIGITALES

Se entiende por recursos digitales a todas aquellas herramientas como el Blog, Wiki, aula virtual, Chat y el Foro que ofrecen nuevas oportunidades en los procesos de enseñanza-aprendizaje puesto que incorporan imagen, sonido y la interactividad como elementos que refuerzan la comprensión y motivación de los estudiantes

Google Chrome te ofrece en forma gratuita generar un correo electrónico con la terminación @gmail.com y su respectiva contraseña, con este correo se tiene acceso a todas las aplicaciones que ofrece google. Utilizando google for education se puede generar una plataforma en línea, ofreciendo las siguientes ventajas.

1. Permite crear preguntas con respuestas cortas o tipo test, crear tareas o publicar anuncios
2. Las tareas y exámenes podrán ser evaluados por el docente desde la propia aplicación y agregar algún comentario de manera individual
3. Sincroniza las tareas con el calendario de google, permitiendo programar una fecha de apertura de algún anuncio, tarea y examen, así como fecha límite de entrega
4. Simplifica el flujo de información entre docentes y alumnos
5. Facilita subir archivos o páginas web con un link de referencia y escoger videos de You tube
6. Permite el trabajo colaborativo utilizando hangouts, chat y hangouts meet
7. Permite el trabajo colaborativo entre docentes que imparten la misma asignatura al invitarlos a colaborar en la misma institución o con otras instituciones educativas
8. Permite el debate en equipos de trabajo colaborativo utilizando documentos de google
9. Compartir archivos con permisos diferentes, tal como: solo ver, ver y editar o crear una copia
10. El docente podrá verificar quienes han entregado sus trabajos o tareas, revisar los mismos y/o consultar dudas de los alumnos
11. El docente podrá interactuar con sus alumnos de manera diferida en línea al generar una conversación en grupo, los alumnos pueden hacer comentarios sobre una tarea planteada o un debate
12. Cuando un alumno recibe una tarea puede crear una conversación individual con el profesor

13. El docente puede retroalimentar al alumno para corregir una tarea, dejando observaciones sobre el material presentado.

Todas estas y más son algunas de las ventajas que ofrece la plataforma de google for education.

Conclusiones

La planeación de una clase con las diferentes aplicaciones que ofrecen los ambientes digitales permitirá afrontar los diferentes retos y desafíos que se deben enfrentar en la educación en el siglo XXI donde el docente deberá cambiar su manera de enseñar al pasar de ser un transmisor del conocimiento a ser un diseñador de estrategias de aprendizaje que potencialicen las capacidades de los alumnos y los comprometa a ser más responsables con su aprendizaje.

Los centros educativos deberán contar con toda la infraestructura en telecomunicaciones que garantice el acceso a todas las herramientas digitales requeridas para mejorar la calidad de la educación.

Por parte de los alumnos, deberán tener acceso a la información a través de internet desde cualquier dispositivo inalámbrico que elimine las barreras del tiempo y del espacio, y garantice la comunicación en línea sincrónica y/o asincrónica de manera personal o grupal que garantice el aprendizaje colaborativo.

Finalmente, la generación de un portafolio de evidencias almacenado en la nube permitirá el acceso a esta información por parte de los auditores en procesos de acreditación o de certificación.

Bibliografía

Pere Marqués Graells, (2012). Impacto de las TIC en la educación: Funciones y limitaciones, Revista de investigación ciencias

http://www.milenio.com/negocios/dia_mundial_del_internet_estudio_habitos_del_internet_11_edicion_0_520148095.html

<https://www.forbes.com.mx/en-mexico-solo-tres-de-cada-10-hogares-cuenta-con-internet-inegi/>

INEGI, (2018). Usuarios de internet en México, recuperado de https://www.inegi.org.mx/sala_de_prensa/boletines/2018, revisado el 27 de abril de 2018

Osuna, A. S. (2011). Aprender en la web 2.0. Aprendizaje colaborativo en comunidades virtuales, Revista digital: La educ@cion, Organización de los Estados Americanos

Crovi, D. D. M. (2006), Educar en la red. Nuevas tecnologías y procesos en la sociedad de la información, Investigaciones de la comunicación, Núm. 2, Vol. 8, Caracas, Venezuela

UNESCO, (2008), Estándares de competencia en TIC para docentes, <https://cst.unesco-ci.org/sites/projets/default.aspx>, revisado el 25 de abril de 2018.

Araujo, C. D., Bermudez, J. (2009). Limitaciones de las Tecnologías de la Información y de la Comunicación en la educación universitaria, Horizontes educacionales [en línea], Núm. 1, Vol. 14, pp. 9-24, recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.ua?id=07912444001>, fecha de consulta: 29 de abril de 2018. Chile

Zubiría, S. J., (2013). El maestro y los desafíos a la educación en el siglo XXI. Revista Repide, ISSN 2256-1536.

Tema posible de secuencias didácticas: Reacciones de óxido-reducción de plata como introducción a modelos redox

Raúl Huerta Laviorie,¹ Mariana Esquivelzeta Rabell¹

raulhl5@gmail.com; mesquivelzeta@comadrid.edu.mx (ambos autores contribuyen de forma equitativa);

¹Colegio Madrid A. C., Calle Puente No. 224, Col. Ex Hacienda San Juan de Dios, Del. Tlalpan, cp. 14387, Ciudad de México, México.

Resumen

Partiendo de actividades dentro del laboratorio basadas en reacciones de óxido-reducción (redox) de plata se plantea introducir al alumno a los modelos de reacciones de óxido-reducción dentro del aula. La investigación sigue una metodología cualitativa comprensiva que consta de actividades experimentales diseñadas específicamente para desarrollar la práctica de modelado y planeación de experimentos así como argumentación alrededor de los conceptos de transformación de materia y energía en las reacciones químicas. A lo largo de una serie de actividades experimentales y de indagación. La estructura de la secuencia didáctica se enfoca en fortalecer diversos conceptos encontrados en el programa del Colegio de Ciencias y Humanidades (CCH) dentro del bloque de química inorgánica. Partiendo de la relevancia de la plata en la industria minera nacional y el impacto socioeconómico dentro de México se plantea estudiar las tecnologías desarrolladas alrededor de este metal. El análisis químico de los procesos de extracción, usos y limpieza de piezas artísticas de plata permite el uso de tablas de potencial redox y el concepto de espontaneidad.

Objetivos

Introducir al alumno en el contexto de las reacciones de óxido-reducción mediante el uso de actividades empíricas con plata debido a su relevancia en la economía y arte mexicana.

Reforzar los conocimientos adquiridos dentro del bloque de minerales a lo largo del asignado a reacciones químicas de óxido-reducción.

Estudiar y usar tablas de potenciales de óxido reducción en el análisis de las reacciones químicas usadas en la extracción, aplicaciones y limpieza de plata logrando diferenciar entre reacciones endergónicas y espontáneas.

Metodología

1. Diseño y aplicación de una secuencia didáctica basada en la indagación a través de actividades experimentales de reacciones redox de plata (espejo de plata, limpieza tradicional de piezas de plata y limpieza electrolítica de piezas de plata).
2. Análisis secuencial de las reacciones redox realizadas en el laboratorio durante la cátedra en aula revisando los conceptos de modelos de redox: reacción redox, tablas de potencial redox para finalizar con celdas electroquímicas y galvánicas.
3. Evaluación del desempeño del estudiante al finalizar la secuencia didáctica y su posible correlación con conceptos transversales dentro de las materias de historia y arte.

Resultados

La secuencia didáctica se basa en desarrollo y posterior análisis de actividades experimentales con reacciones de óxido reducción de plata para reforzar la importancia de este metal en la sociedad mexicana, así como el estudio de distintos conceptos usados en los modelos redox siguiendo el siguiente orden:

Concepto	Actividades dentro del laboratorio
----------	------------------------------------

Reacción de óxido reducción (2 semanas)	<i>Reacción del espejo de plata</i> ⁱ : El uso de la reacción de nitrato de plata con aldehídos sobre una placa de vidrio ante grupo, permite que el alumno se cuestione sobre la formación del espejo de plata y fomenta la distinción de reacciones redox al trabajar en la explicación y reproducción del fenómeno ancla observado.
Tablas de potencial de óxido reducción (2 semanas)	<i>Limpieza tradicional de piezas de plata</i> : ⁱⁱ La investigación previa en técnicas tradicionales de limpieza de joyería de plata y su justificación mediante modelos químicos permite que el alumno se familiarice con el uso de tablas de potencial redox y el concepto de reacciones espontáneas.
Celdas electroquímicas y galvánicas (1 semana)	<i>Limpieza electroquímica de piezas de plata</i> : ⁱⁱⁱ La investigación y uso de técnicas profesionales de limpieza de joyería introduce al alumno en los avances tecnológicos relacionados con las reacciones redox, así como los conceptos espontáneo, endergónico, celdas electroquímicas y potencial de celda.

La evaluación se divide en tres rubros: actividades de laboratorio (30 puntos), uso correcto de conceptos redox en explicación del fenómeno observado (35 puntos) y aplicación de modelos redox en reacciones redox por realizar o en planteadas en clase (35 puntos). Con base en esta estructura se plantea el diseño de una secuencia didáctica con un tema común como forma de ligar los distintos conceptos necesarios para describir formalmente la idea central acerca de las reacciones de óxido reducción y permite incrementar la complejidad de los modelos químicos usados para ello. Con la idea de reforzar el uso de dichos modelos es fundamental el uso de TIC's o experiencias de cátedra desde el punto de vista macroscópico, submicroscópico y simbólico,^{iv} que corresponda al nivel cognitivo del estudiante, tratando en todo momento de acercarlo al lenguaje formal para que lo asocie con su experiencia empírica. Esto último con la finalidad eliminar preconcepciones y vicios en el lenguaje usados ampliamente de forma coloquial como oxidación, corrosión o antioxidante. Finalmente, la presente secuencia didáctica se aplica en el presente curso escolar y considera que la revisión de las reacciones redox en un contexto evolución tecnológica permite al estudiante relacionar de forma gradual los avances en los modelos científicos con su entorno social.

Conclusiones

La enseñanza de las transformaciones redox a nivel medio superior se ve favorecida mediante el uso de modelos redox basados en el potencial de reducción que permitan generalizar y predecir transformaciones redox cotidianas de modo que el alumno pueda retomar la confianza ante la diversidad de éstas generando modelos que puede comprobar experimentalmente para generar argumentaciones basadas en evidencias propias. Como perspectiva se considera el uso de las reacciones químicas de óxido-reducción de plata en la enseñanza de conceptos y modelos necesarios para racionalizar las transformaciones redox que considere temas transversales dentro de materias como historia y arte.

Referencias

1. Kemp, M. J. Chem. Edu. 1981, 58, 655–656.
2. Feinstein, H. I. J. Chem. Edu. 1976, 53, A34.
3. Ivey, M. M.; Smith, E. T. J. Chem. Edu. 2008, 85, 68–71.
4. Ortiz Nieves, E. L.; Barreto, R.; Medina, Z. Chem. Educ. 2012, 89, 643–645.

Síntesis del 2,4,5-trifenilimidazol empleando técnicas de la química verde

Patricia Elizalde Galván, Fernando León Cedeño*, y Martha Menes Arzate.¹

Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química. Departamento de Química Orgánica.

¹Facultad de Medicina. Departamento de Farmacología.

División de Estudios de Posgrado. Circuito Interior, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán. 04510, Ciudad de México

¹Facultad de Medicina. Departamento de Farmacología.

leoncfdo@unam.mx

En el curso de laboratorio Química orgánica III clave 1628 de la carrera de química de alimentos, se ilustra la formación de anillos heterocíclicos (AH), derivados de los que se forman a través de la reacción de Maillard, la cual explica la formación de los AH durante los procesos de cocción, freído y asado de los alimentos, quienes son responsables de las propiedades organolépticas que les dan el sabor, olor y color a los alimentos.

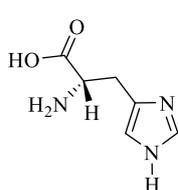
Dentro de estos compuestos se encuentran derivados del imidazol. En este trabajo se presentan dos técnicas para formar el 2,4,5-trifenilimidazol a través de la reacción de Debus-Radziszewski, la cual también se conoce como síntesis de Bredereck. En esta reacción se utilizan como materias primas un compuesto 1,2-dicarbonílico, un aldehído y una fuente de amoníaco. En nuestra aproximación utilizamos dos fuentes de amoníaco: por un lado, acetato de amonio en presencia de fosfato monobásico de sodio y por el otro, carbonato de amonio y ácido acético.

Antecedentes

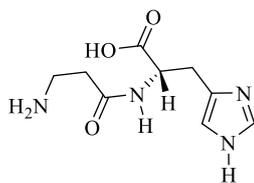
En el curso de laboratorio Química orgánica III clave 1628 de la carrera de química de alimentos, se ilustra la formación de anillos heterocíclicos los cuales son derivados de los anillos heterocíclicos (AH) que se forman a través de la reacción de Maillard. Por medio de esta reacción se explica la formación de los AH durante los procesos de cocción, freído y asado de los alimentos, los cuales son responsables de las propiedades organolépticas que les dan el sabor, olor y color a los alimentos. Dentro de estos compuestos se encuentran derivados del imidazol. En este trabajo se presentan dos técnicas para formar el 2,4,5-trifenilimidazol a través de la reacción de Debus-Radziszewski,^{1,2} la cual también se conoce como síntesis de Bredereck,³ la cual utiliza como materias primas, un compuesto 1,2-dicarbonílicos, un aldehído y una fuente de amoníaco. En nuestra aproximación utilizamos dos fuentes de amoníaco: por un lado, acetato de amonio en presencia de fosfato monobásico de sodio y por el otro, carbonato de amonio y ácido acético.

Algunos de los derivados del imidazol que demuestran su importancia se mencionan a continuación.

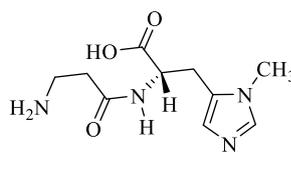
La histidina es un aminoácido esencial. El dipeptido carnosina (CAR) y sus análogos metilados anserina (ANS) y balenina (BAL) son dipéptidos derivados de la histidina ampliamente distribuidos en tejidos de animales vertebrados, especialmente en el músculo esquelético, el corazón y el sistema nervioso central.⁴



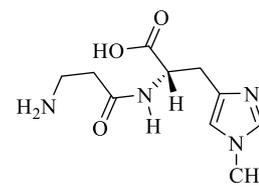
L-Histidina



Carnosina
N-β-alanil-L-histidina



Anserina
N-β-alanil-3-metil-L-histidina



Balenina
N-β-alanil-1-metil-L-histidina

También se ha descrito su actividad como antioxidantes:⁵

ACTIVIDAD COMO ANTIOXIDANTES

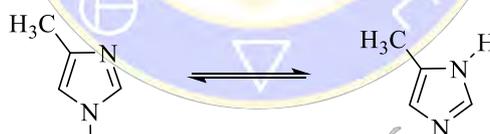


1-(1-Etil-2-formiletil)-4-metilimidazol

1-(1-Etil-3-hidroxipropil)-4-metilimidazol

Se determinó que el 4-metilimidazol y su tautómero el 5- metilimidazol [4 (5) -MI], era un químico carcinógeno, por el Programa Nacional de Toxicología en 2007. Sin embargo, algunos productos químicos tóxicos, incluidos 4 (5) -MI, aminas aromáticas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), y acrilamida, inevitablemente se forman en alimentos bajo tratamiento térmico.⁶

ACTIVIDAD COMO AGENTES CANCERÍGENOS



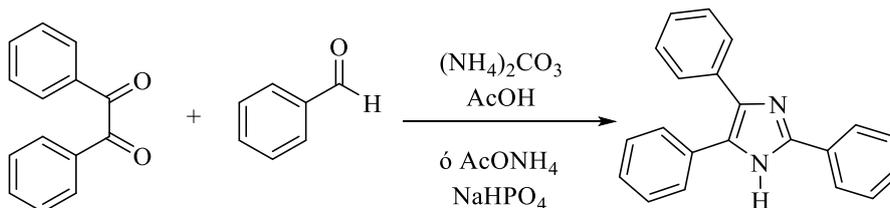
4-Metilimidazol

5-Metilimidazol

Objetivos

- Preparar 2,4,5-trifenilimidazol mediante la reacción de un compuesto 1,2-dicarbonílico, un aldehído y amoníaco.
- Incorporar algunos de los principios de la química verde en los protocolos.

Reacción



Procedimiento A.

En un matraz de bola de fondo plano de 25 mL, se colocan 0.21 g (1 mmol) de bencilo, 0.12 mL (0.125 g, 1mmol) de benzaldehído, 0.770 g (10 mmol) de carbonato de amonio y 1.5 mL de ácido acético, mezclar hasta la disolución total de los sólidos, una vez disueltos estos, calentar la mezcla a reflujo durante 10 min. Terminado el tiempo de calentamiento enfriar, verter la mezcla de reacción en 10 g de hielo. Tomar el pH de la disolución, y en caso de ser necesario neutralizar la disolución con bicarbonato de sodio. Aislar el producto crudo por medio de una filtración al vacío. Lavar el producto puro con 10 mL de agua. Purificar el producto por recristalización de etanol/agua aislándolo posteriormente por filtración al vacío. Una vez seco, determinar el punto de fusión (reportado: 274-278 °C con descomposición) y el rendimiento.

Procedimiento B.

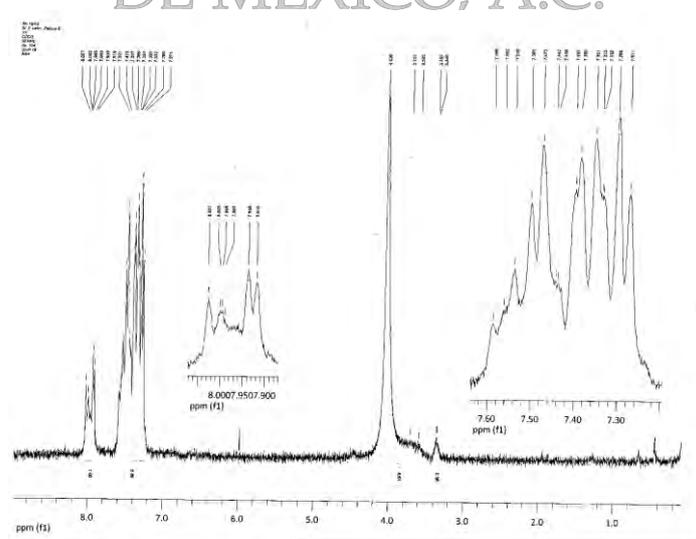
En un matraz de bola de dos bocas de fondo plano de 25 mL, se colocan 0.21 g (1 mmol) de bencilo, 0.12 mL (0.125 g, 1mmol) de benzaldehído, 0.39 g (5 mmol) de acetato de amonio y 0.042g (0.3 mmol) de NaH_2PO_4 , calentar la mezcla a 100°C, durante 20 min. Terminado el tiempo de calentamiento, enfriar y agregar 10 mL de agua, filtrar el sólido al vacío. Purificar el producto por recristalización de etanol/agua aislándolo posteriormente por filtración al vacío. Determinar el punto de fusión (reportado: 274-278 °C, con descomposición) y el rendimiento.

Resultados

No obstante que está descrito el uso de microondas para la reacción de bredereck, se hace uso de catalizadores metálicos, como el molibdato de amonio tetrahidratado, lo cual se evitó, con el propósito de seguir los principios de la química verde. Se propuso el objetivo de establecer una metodología para llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente de acuerdo con los principios de la química verde, pero esto no se cumplió.

De los dos métodos, el que consideramos más adecuado, con tiempos de reacción más cortos, es el método a, ya que solo se calienta a reflujo por 10 minutos, en comparación con el método b, en el cual se debe calentar a reflujo por 20 minutos. El punto de fusión del 2,4,5-trifenilimidazol fue de 276-278 °c, con descomposición, lo cual está de acuerdo con lo descrito en la literatura. Mediante un análisis por cromatografía en capa fina (cromatoplasas sílica gel en soporte de aluminio con indicador de fluorescencia 60f₂₅₄), eluyente hexano:acetato de etilo (80:20), revelador uv onda corta, el bencilo presentó un rf de 0.58 y el 2,4,5-trifenilimidazol de 0.33. Además, se determinó el espectro de rmn^{-1}h (60 mhz), cdcl_3 , tms referencia interna 4.0 (s, 1h, nh), 7.1–7.9 (m, 13h, ar-h); 8.1 (dd, j 1.62, 7.8 hz, 2h),

Espectro de. Rmn^{-1}h (60 mhz), cdcl_3 , tms referencia interna

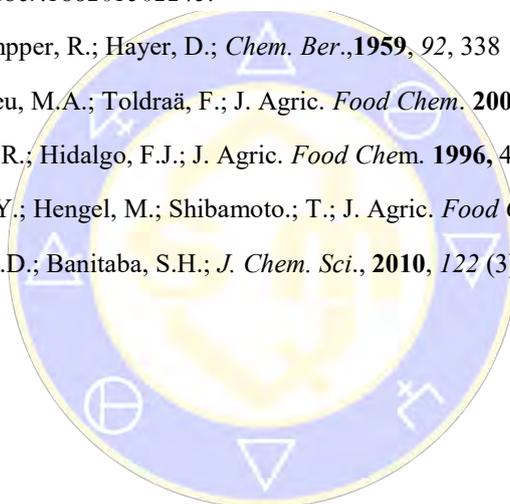


Conclusiones

1. Se logró preparar el 2,4,5-trifenilimidazol mediante la reacción de un compuesto 1,2-dicarbonílico, un aldehído y amoniaco por dos métodos, siendo el más adecuado el método A, debido a que los tiempos de reacción son más cortos que en el método B.
2. Se lograron incorporar algunos de los principios de la química verde en los protocolos.

Bibliografía

- 1) Debus, H.; Justus Liebigs Annalen der Chemie, **1858**,107(2),199. doi:10.1002/jlac.18581070209.
- 2) Radzisewski, Br. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **1882**,15(2): 2706. doi:10.1002/cber.188201502245.
- 3) Bredereck, H.; Gompper, R.; Hayer, D.; *Chem. Ber.*,**1959**, 92, 338
- 4) Mora, L.; Sentandreu, M.A.; Toldraä, F.; *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 4664–4669
- 5) Alaiz, M.; Zamora, R.; Hidalgo, F.J.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 686-691
- 6) Jang, H.W.; Jiang, Y.; Hengel, M.; Shibamoto.; T.; *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 6865–6872.
- 7) Safari, J.; Khalili, S.D.; Banitaba, S.H.; *J. Chem. Sci.*, **2010**, 122 (3), 437–441.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

México: XXVII Olimpiada Nacional de Química, 2018 Reacción de Sustitución
Electrofílica Aromática. Nitración del Benzoato de Metilo

Patricia Elizalde Galván, Fernando León Cedeño*, José Manuel Méndez Stivalet y Martha Menes Arzate.¹

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Departamento de Química Orgánica.

División de Estudios de Posgrado. Circuito Interior, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán. 04510, Ciudad de México

¹Facultad de Medicina. Departamento de Farmacología.

leoncfd@unam.mx

En este trabajo se muestra el experimento que realizaron los alumnos que asistieron a la XXVII Olimpiada Nacional de Química, la cual se llevó a cabo en la Ciudad de Puebla, México, en 2018. En este experimento se muestra como los alumnos que lo realizaron, fueron capaces de llevar a cabo una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática: la nitración del benzoato de metilo. El producto, *meta*-nitrobenzoato de metilo, lo purificaron por recristalización, y además diferenciaron el producto del sustrato por medio de un análisis comparativo por cromatografía en capa fina.

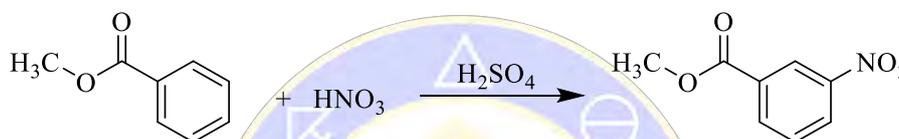
Introducción

Del 26 de febrero al 1° de marzo del 2018, se llevó a cabo la XXVII Olimpiada Nacional de Química, la cual fue organizada por la Academia Mexicana de Ciencias y la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). El examen práctico de este concurso se realizó en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas. Participaron 189 estudiantes de nivel bachillerato, representando a los 32 estados federativos en los que está dividida la República Mexicana. A estos 189 alumnos se les asignaron dos niveles, 95 fueron de nivel A, esto es que han llevado dentro de su plan de estudios cursos de química orgánica y 94 fueron de nivel B, quienes no han llevado estos cursos. Este concurso se efectuó durante tres días. En el primer día, los alumnos realizaron tres exámenes teóricos de química, los cuales tienen diferentes niveles de complejidad, que van de uno simple a uno muy complejo. En el segundo día los alumnos realizaron un examen teórico, aún más complejo, con una duración de 5 horas. En el tercer día llevaron a cabo un examen práctico, el cual solo lo realizaron los 46 mejores alumnos, quienes fueron seleccionados en base a los resultados de los tres exámenes del primer día. Con los resultados de los 4 exámenes teóricos y del examen práctico se seleccionaron a los quince mejores alumnos, los cuales serán capacitados durante tres semanas para poder elegir a los cuatro mejores que representarán a México en las dos Olimpiadas Internacionales de Química que en este año (2018) serán: *50th International Chemistry Olympiad* a celebrarse del 19 al 29 de Julio de 2019, en las ciudades de Bratislava, Eslovaquia y Praga República Checa, así como en la *XXIII Olimpiada Iberoamericana de Química*, que tendrá lugar en el mes de septiembre en El Salvador. Para que los 46 alumnos del nivel A pudieran realizar un experimento de química orgánica, en el cual se pudiera llevar a cabo la purificación por recristalización del producto sintetizado por ellos mismos, los problemas que se nos han presentado en algunas de las Olimpiadas Nacionales que se han realizado es la dificultad de disponer del equipo necesario para aislar los productos por filtración al vacío, en particular debido a la falta de líneas de vacío, o bien de disponer de suficientes equipos para determinar puntos de fusión. En esta Olimpiada Nacional de Química, sí se contó con líneas de vacío, y por esta razón se propuso este experimento, en el que se efectuó una reacción de nitración, empleando la mezcla sulfonítrica. El producto de se purificó por recristalización y se caracterizó mediante un análisis por cromatografía en capa fina y punto de fusión.

Antecedentes (Fessenden (1983), Treadwell (2008), Pavia (1988)).

Esta reacción es un ejemplo clásico de las Sustituciones Electrofílicas Aromáticas, donde el electrófilo es el ión nitronio, NO_2^+ . Al controlar las condiciones experimentales y al utilizar las propiedades de los grupos orientadores hacia la posición *meta* del anillo aromático, se favorece la monosustitución en esa posición. El grupo carbonilo es un grupo atractor de electrones (EWG, por sus siglas en inglés Electro Withdrawing Group) el cual desactiva al anillo de benceno. La reacción ácido-base que ocurre entre el benzoato de metilo y el ácido sulfúrico el cual actúa como disolvente, tiene dos aspectos importantes, ya que por un lado permite que el sustrato se disuelva en el mismo, y además la protonación del grupo carbonilo del éster incrementa aún más su efecto como EWG. Sin embargo, la reacción es factible incluso a temperaturas bastante bajas (las cuales son necesarias para enfriar el proceso muy exotérmico), y la sustitución ocurre en posición *meta*. (Kilway, 2007).

La reacción efectuada fue la siguiente:



Objetivos

Los objetivos que nos planteamos en este experimento fueron que el alumno fuera capaz de:

- 1) Efectuar una reacción de nitración empleando la mezcla sulfonítrica.
- 2) Llevar a cabo la purificación del producto obtenido por medio de una recrystalización.
- 3) Identificar el producto por medio de un análisis por cromatografía en capa fina.

Hipótesis

Al llevar a cabo este experimento, es posible que los alumnos obtengan el benzoato de metilo con un rendimiento del 60 % y con una pureza cercana al 90 % una vez recrystalizado.

Procedimiento

En un vaso de precipitados de 50 mL se adicionan 1.5 mL de ácido nítrico concentrado que se encuentran en el frasco marcado como ácido nítrico y se coloca dentro de un baño de hielo. ya frío el ácido nítrico (temperatura de 4-5 °C, se adicionan con precaución 0.5 ml de benzoato de metilo que se encuentran en el frasco marcado como benzoato de metilo. El frasco que contiene 3.0 ml de ácido sulfúrico concentrado, marcado como ácido sulfúrico, se coloca dentro de un baño de hielo y se debe de mantener a una temperatura de 4 a 5 °C.

Cuando la disolución del benzoato de metilo en el ácido nítrico esté fría (temperatura cercana a los 5°C), utilizando una pipeta Pasteur, se adicionan lentamente (gota a gota), bajo agitación con la varilla de vidrio, los 3.0 mL del ácido sulfúrico frío. **La rapidez de la adición debe ser tal que la temperatura de la mezcla de reacción se mantenga por abajo de los 10°C.** Después de que se termine la adición del ácido sulfúrico, se retira el vaso de precipitados del baño de hielo y se deja reposar por 15 minutos a temperatura ambiente. Se vierte la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 100 mL el cual deberá contener 25 mL de una mezcla hielo-agua. El producto crudo precipita como un sólido blanco lechoso. Se rompe el sólido con la ayuda de la espátula, y el precipitado se aísla por medio de una filtración al vacío, empleando el embudo Büchner y el matraz Kitazato. El precipitado se lava con 3 porciones de agua de 10 mL cada una para eliminar el exceso de ácido y se deja secar con el vacío para eliminar la mayor cantidad de agua posible.

El producto crudo se purifica por medio de una recristalización con metanol. Se determina el peso del producto que se obtuvo y se realiza una cromatografía en capa fina comparando el benzoato de metilo con el producto nitrado (se disuelve por separado, una pequeña cantidad de cada uno en 0.5 mL de acetato de etilo), utilizando como eluyente una mezcla de hexano-acetato de etilo (9:1). Se revela con luz ultravioleta y se calcula el Rf de cada compuesto.

Muchos de los alumnos era la primera vez que asistían a un laboratorio de química orgánica y muchos de ellos no habían hecho purificaciones por recristalización, lo cual fue una experiencia buena para los maestros que propusimos este experimento. Podemos decir que en general 23 alumnos obtuvieron buenos productos. 4 alumnos obtuvieron el producto con muy buena forma cristalina y en gran cantidad. 2 alumnos obtuvieron productos con mala forma cristalina, 5 alumnos obtuvieron el producto con color (derivado 3,5-dinitrobenzoato de metilo) como resultado de una mala recristalización. 6 alumnos obtuvieron el producto sin color, pero pastoso (con disolvente) y 6 alumnos obtuvieron rendimiento muy bajo o no obtuvieron el producto

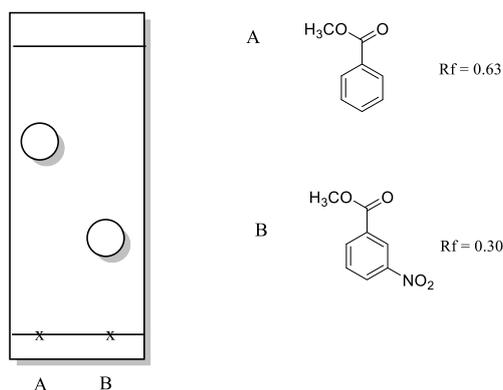
Rendimientos

Los rendimientos en general fueron bajos y 27 alumnos obtuvieron rendimientos que se centraron en el intervalo de 21 al 40%. 12 alumnos obtuvieron el producto entre el intervalo del 41 al 100%. Finalmente 7 alumnos tuvieron rendimientos muy bajos o no obtuvieron el producto. Ver gráfica 1



Cromatoplacas

En general todos los alumnos que obtuvieron el producto hicieron un buen análisis por cromatografía en capa fina, con excepción de 7 alumnos que obtuvieron rendimientos muy bajos o que no obtuvieron producto alguno.



Preguntas teóricas

En el examen también se hicieron 5 preguntas teóricas sobre la reacción de nitración efectuada, para corroborar que los alumnos tenían claros los conceptos de las reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática y en específico de la reacción de nitración. Además de determinar cuál es el reactivo limitante y determinar el rendimiento de la reacción.

Preguntas

1. Escribe el mecanismo de la reacción que efectuaste en esta práctica, así como el de la formación del ión nitronio a partir de la mezcla sulfonítrica.
2. En esta práctica, ¿en qué relación molar están el ácido nítrico y el ácido sulfúrico?
3. ¿Por qué es necesario emplear el ácido sulfúrico en esa relación?. Tu respuesta se debe basar en ecuaciones químicas.
4. ¿Cuál será el orden de rapidez de reacción en la mononitración de benceno, tolueno y clorobenceno?
5. ¿Por qué es importante controlar la temperatura de la mezcla de reacción?

Calificaciones

De los 46 alumnos que presentaron el examen, las calificaciones se pueden resumir de la siguiente manera (ver gráfica 2):



A pesar de que la distribución estadística no es normal, ya que como se puede ver en el histograma, las calificaciones se encuentran en todo el intervalo de la escala, podemos concluir que fue un buen examen ya

que 72 % de los alumnos tuvo una calificación aprobatoria y el 28 % reprobó. Dentro de los alumnos que aprobaron, 57 % obtuvieron una calificación de 6.1 a 8.0, y el 15 % obtuvieron una calificación de 8.1 a 10 (solo un alumno obtuvo la calificación de 10.0). En conclusión, podemos decir que fue un buen examen, tanto por el porcentaje de los alumnos aprobados, así como por la distribución de las calificaciones en toda la escala. La distribución estadística es rectangular, por lo que, este examen permitió discriminar, ya que fue un criterio más que ayudó a poder seleccionar a los 15 mejores estudiantes que se presentaron a este Concurso Nacional.

Conclusiones

- 1) La hipótesis se cumplió en parte, ya que 12 alumnos obtuvieron un rendimiento entre 41% y 100%. Sin embargo, debemos recalcar el hecho de que la mayor parte de los alumnos no habían hecho una recrystalización con anterioridad.
- 2) Este fue un experimento que resultó interesante para los alumnos. El hecho de aprender a purificar por recrystalización fue un reto y el cual la mayoría de ellos fue capaz de superar.
- 3) El experimento permitió discriminar, ya que aprobó el 72 % de los alumnos y el 28 % reprobó. Dentro de los alumnos que aprobaron, 57 % obtuvieron una calificación de 6.1 a 8.0, y el 15 % obtuvieron una calificación de 8.1 a 10. Las calificaciones aprobatorias se encuentran distribuidas en toda la escala.

Bibliografía

Fessenden, R. J.; *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, paginas 269-273. Ed. Prindle, Weber & Schmidt, Boston, USA, **1983**.

Treadwell, E. M.; Lin, T.-Y.; *Journal of Chemical Education*, **2008**, 85[11], 1541-1543.

Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; and Kriz, G.S. *Introduction to Organic Laboratory Techniques*. Saunders College Publishing, 3rd. Ed. 1988.

Kilway, K.V.;

<http://d.web.umkc.edu/drewa/Chem322L/Handouts/Lab07HandoutNitrationOfMethylBenzoate322L.pdf>.
2007



Uso de la estructura de explicación para el desarrollo del pensamiento crítico en el Laboratorio de Bromatología de la FES-Cuautitlán, UNAM.

Camacho Morfin Lilián ¹, Camacho Morfin Deneb ²

¹Colegio de Letras Hispánicas. Facultad de Filosofía y Letras CU, UNAM. licamachom@gmail.com, ² Dpto. de Ciencias Pecuarías. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM. Campo 4. Km 2.5 carretera Cuautitlán-Teoloyucan. Universidad. Cuautitlán Izcalli, México. C.P. 54500. morfinde@yahoo.com

Resumen

A fin de favorecer la alfabetización académica de los estudiantes de MVZ de la asignatura Alimentos y Forrajes, se solicitó que elaboraran y explicaran la hipótesis de su objeto de estudio mediante un esquema de redacción del pensamiento complejo propuesto en el *Manual estructura y redacción del pensamiento complejo*, se realizó un análisis cualitativo de los resultados y los trabajos presentados por los estudiantes se contrastaron con los trabajos presentados en otros cursos y en otros años. Se concluye que esquematizar una hipótesis a fin de explicarla favorece un pensamiento sistemático, claro y coherente y evidencia confusión en conceptos o falta de capital académico.

Introducción:

Uno de los objetivos de la educación a nivel superior es la adquisición de habilidades cognitivas propias del pensamiento crítico, dentro de éstas se encuentra la explicación, caracterizada como la capacidad de presentar los resultados del razonamiento propio de manera reflexiva y coherente, esta presentación puede ser en forma de un esquema que organice los hallazgos propios (Facione, P., 2007;4-6); hay una relación inseparable entre el pensamiento crítico y la escritura, la cual es una herramienta para reflexionar y comunicar. Dado que los estudiantes universitarios requieren entender múltiples puntos de vista y, con ellos, múltiples perspectivas sobre los objetos de estudio, requieren un proceso de alfabetización académica a nivel superior, ello implica saber pensar, describir y escribir lo que se piensa; en otras palabras: construir conocimientos mediante la apropiación de una cultura académica que se fundamenta en la escritura (Núñez, J., 2015;22).

Alfabetizar académicamente a los estudiantes universitarios es fundamental, ya que posibilita a los estudiantes adquirir un *habitus* profesional, el cual proviene del desarrollo de una postura reflexiva (Perrenoud Ph, 2001;79), esta alfabetización constituye un proceso que permite desarrollar las destrezas del discurso escrito particular de cada una de las disciplinas; en este sentido, el que el estudiante adquiera las formas de codificación académica, el que domine las convenciones de los tipos discursivos, lo lleva a una escritura más consciente y sistemática (Bourdieu y Passeron, 2014 ;87).

Cuando el alumno universitario logra un nivel eficiente de alfabetización académica, al escribir favorece su autoestima, ya que aprende un proceso de gran complejidad, una función psicológica superior, una forma de actividad que le permite nuevos modos de pensamiento y de vinculación con su comunidad discursiva, el lenguaje escrito reorganiza y reestructura su pensamiento (Núñez, J. 2015;26) y considerando que componer textos escritos es una actividad estratégica, autorregulada, que exige alto nivel de abstracción, la escritura se convierte en un espacio para que el estudiante reelabore sus ideas, reflexione, transforme contenidos semánticos en secuencias lingüísticas coherentes, cohesionadas, adecuadas e inteligibles; en otras palabras, componga textos de modo inteligente (Díaz y Hernández, 2002 ;273-311).

Muchos cursos a nivel universitario suponen que el estudiante ha desarrollado la capacidad de dar orden lógico al pensamiento mediante la escritura (Vargas A., 2015;21), por ello se solicita a menudo textos en los que se plasme una opinión y se justifique; no obstante el setenta por ciento de las ideas que los alumnos

escriben son ideas transcritas sin orden, en donde es escaso el uso de conectores y es evidente la ausencia de esquemas previos a la escritura, lo cual se debe, como ya es sabido, a que no hay un espacio institucional para la enseñanza de la escritura académica, se piensa que es una habilidad que debió adquirirse en la educación media superior, y este presupuesto orilla al estudiante a plagiar textos, sea en forma inocente o deliberada (Núñez, J, 2015;17-31), pues los profesores universitarios, cuando solicitan trabajos escritos, tienen a no valorar los aspectos complejos de la redacción (Díaz y Hernández, 2002;322).

La escritura académica es una habilidad que requiere su enseñanza en forma sistemática, tanto más que la escritura tiene tanto una función epistémica que el docente debe aprovechar en el seno mismo del aula (Vargas A., 2015;26), como una función didáctica, en cuanto a que permite al docente evaluar la adquisición de conocimientos en un contexto de aprendizajes significativos. Los modelos de composición de textos escritos suponen tres procesos, uno de los cuales es la planificación, misma que requiere la formación de un capital académico disciplinar, esto equivale a saber organizar fuentes y manejar estrategias para organizar ideas, tal como lo son los esquemas (Núñez, J, 2015;27), no olvidemos que “el conocimiento explícito de las estructuras textuales y la enseñanza del uso de marcadores discursivos influyen en la mejora del proceso y del producto de la composición escrita (Díaz y Hernández, 2002; 326). Los esquemas en el proceso de planificación de un texto destacan las relaciones lógicas de un razonamiento y dan forma plástica al pensamiento al reproducir su carácter dinámico, favorecen la abstracción, la construcción y la síntesis, posibilitan el trabajo con los dos hemisferios mentales y permiten identificar errores como la falta de lógica y el de equilibrio (Boeglin, M., 2007 ;126-162).

El programa de la asignatura Alimentos y Forrajes, que se imparte en la licenciatura en Medicina Veterinaria y Zootecnia de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, perteneciente a la Universidad Nacional autónoma de México considera la escritura como un componente esencial del proceso enseñanza-aprendizaje, ya que, por un lado, pide a los alumnos explicar distintos fenómenos propios del área y, por otro, en el Programa de prácticas de laboratorio, pide la interacción con objetos de trabajo, la formulación de un proyecto de análisis organoléptico y químico de la muestra y, luego de que los alumnos han realizado análisis químicos y organolépticos de una muestra de alimento, la elaboración de un reporte de la investigación bibliográfica y práctica, misma que se presenta en un seminario. El objetivo de la materia, del más alto nivel metacognitivo, lleva al alumno a evaluar el potencial nutritivo de distintos alimentos y las estrategias para la enseñanza exigen un proceso de escritura.

Un problema que se ha detectado es que, al escribir sus informes, los estudiantes revelan en el texto presentado haber trabajado como rastreadores de información, sin que se evidencie un pensamiento estructurado y una reflexión acerca de los materiales encontrados, lo cual testimonia su incapacidad para redactar un discurso académico cohesionado y coherente y, por ello un objetivo de alto nivel metacognitivo (la evaluación), desciende para convertirse en uno del nivel cognitivo (la descripción); cuando a los estudiantes se les solicita criticar los resultados luego de haber realizado su Análisis químico proximal, la respuesta es: ¿y cómo lo hago?

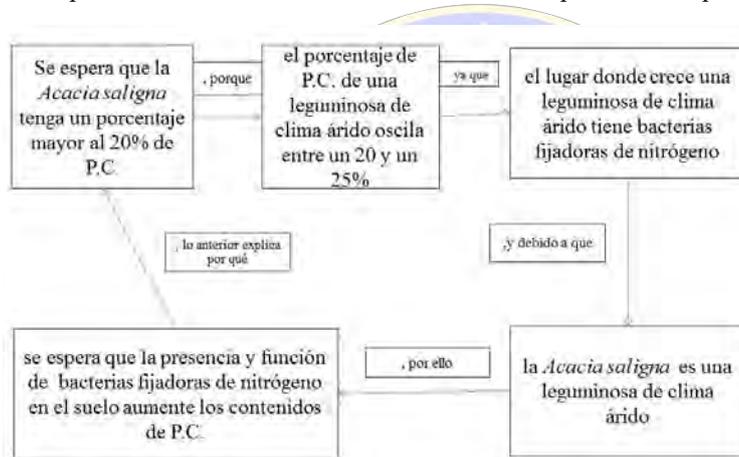
Considerando que muchos estudiantes han sido alumnos de profesores que, en los cursos DGAPA, han aprendido a favorecer la lectura y escritura en el aula con estructuras que permiten redactar un pensamiento complejo; considerando que los alumnos tienen acceso o han estudiado el *Manual estructura y redacción del pensamiento complejo* (Camacho L., 2017), donde se ofrece una estrategia para redactar explicaciones claras, coherentes, cohesionadas sistemáticas y funcionales, considerando el carácter didáctico del citado *Manual* y su utilidad para elaborar reportes, se partió de la siguiente premisa: emplear una estructura de explicación favorecerá la redacción y justificación de la hipótesis de trabajo del análisis de alimentos en el laboratorio de Bromatología.

Materiales y métodos:

Se trabajó con alumnos de segundo semestre de la asignatura Alimentos y Forrajes, del grupo 2024, se organizaron en doce equipos de cuatro integrantes; luego de pedirles una investigación sobre un alimento o un suplemento para animales, se les solicitó que escribieran una hipótesis y que la explicaran con base en el modelo contenido en el citado *Manual*; se esperaba que, al ser la explicación una estructura textual formada con un criterio gramatical que favorece plantear las ideas en forma sistemática y clara, los estudiantes mejoraran la redacción de la hipótesis; para verificar lo anterior se contrastaron los trabajos de los alumnos de la misma asignatura, pero de un semestre anterior, y los de otros grupos del mismo semestre en el mismo año lectivo. Se analizó la redacción de la hipótesis

Resultados:

Se analizó la hipótesis de doce trabajos presentados y su esquematización permitió distinguir cuatro esquemas en los cuales los estudiantes que habían empleado en forma reflexiva los conocimientos brindados en la revisión de fuentes relativas al objeto de trabajo vaciaron en forma ordenada, sistemática y coherente su hipótesis, tal como se evidencia en el cuadro 1, presentado aquí como ejemplo:

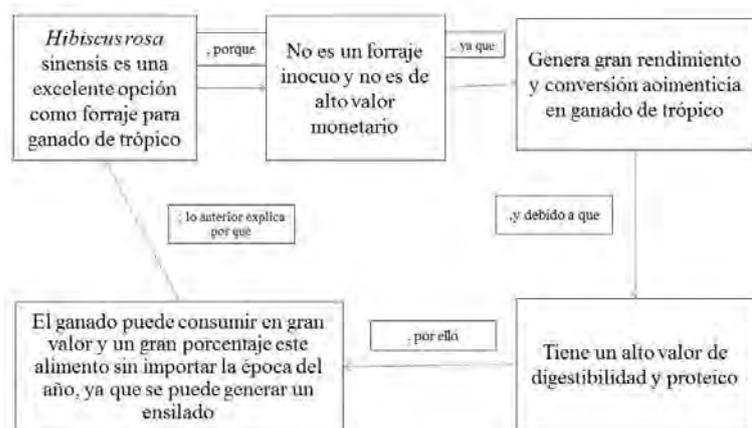


Cuadro 1

En comparación con la siguiente hipótesis redactada, en la cual es evidente que el equipo, al no haber esquematizado, no reflexionó en la información obtenida, por lo cual su hipótesis no cumple con los requisitos de una conjetura documentada propia del discurso académico:

“Esperamos que nuestro alimento cumpla con el intervalo de proteína de las gramíneas de zona tropical”

Los esquemas evidenciaron a los equipos no solicitaron asesoría al realizar su investigación o no reflexionaron en la información localizada, tal como lo ejemplifica el esquema del Cuadro 2:



Cuadro 2

Si bien no todos los esquemas elaborados cumplieron con una organización de las ideas, los trabajos escritos de cada uno de los equipos dan cuenta de cómo los alumnos aprendieron a plantear una hipótesis fundamentada en la revisión bibliográfica realizada. Cabe señalar que quienes desarrollaron esquemas correctos, fueron quienes estudiaron y aprobaron los exámenes de la parte teórica del curso.

Por otra parte, cabe señalar que, al contrastar los trabajos elaborados por los estudiantes a quienes se les solicitó la elaboración de esquemas, con aquellos que no hicieron los mismos porque se encuentran inscritos en otros grupos, se encontró que los estudiantes no fueron capaces de capitalizar sus conocimientos ni de elaborar una hipótesis redactada con propiedad lingüística, coherente, precisa y concisa, así como pertinente, tal como leemos a continuación:

“Si se llevan a cabo bien los ejercicios prácticos y cálculo de resultados, entonces podremos esperar resultados semejantes a la realidad que ya son o están establecidos previamente por medio de la práctica y experimentación, obteniendo así valores promedio o intervalos de uso común”

Es notorio que esta hipótesis es una suposición formal que no cumple con los elementos que caracterizan esta parte de todo texto científico, no se relaciona con el objeto de estudio y pierde el objetivo general del curso; aunado a lo anterior, en cuanto a los trabajos del semestre antecedente, en el cual no se solicitó esquematizar, éstos revelan que los estudiantes concibieron la realización de análisis químicos proximales de materias primas como prácticas de laboratorio, y el trabajo escrito como un informe de práctica, y no, como establece el programa, como un espacio para aprender a evaluar alimentos para el consumo animal, por lo cual en ninguno de estos trabajos se presentó alguna hipótesis.

Conclusión

La comprensión y el uso de los esquemas de pensamiento complejo contenidos en el Manual *Estructura y redacción del pensamiento complejo* favorece el pensamiento crítico y la estructuración y, por ende, la escritura correcta de una hipótesis fundamentada en la revisión bibliográfica; así como permite una corrección precisa de los errores cometidos.

Bibliografía

Boeglin Naumovic, Martha, 2007, *Leer y redactar en la universidad. Del caos de las ideas al texto estructurado*, Sevilla, Ed. Mad.

Bourdieu, Pierre y Passeron, Jean Claude, 2014, *La reproducción. Elementos para una teoría del sistema de enseñanza*, México, Ed. Fontamara.

Camacho Morfin Lilián y Castillo Mata Illimani, *Manual estructura y redacción del pensamiento complejo*, 2017, México, UNAM-FFyL, <http://ru.ffyl.unam.mx/handle/10391/3895> (En línea)

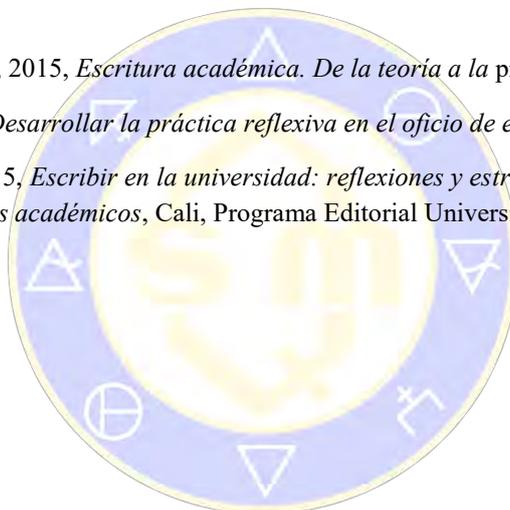
Díaz Barriga, Frida y Hernández Rojas, Gerardo, 2002, *Estrategias docentes para un aprendizaje significativo. Una interpretación constructivista*, México, McGraw-Hill Interamericana.

Facione Peter, 2007, "Pensamiento crítico. ¿Qué es y por qué es importante?", California Academic Press, USA, <http://eduteka.icesi.edu.co/pdfdir/PensamientoCriticoFacione.pdf> (En línea, fecha de consulta 29 de agosto de 2018).

Núñez Cortés, Juan Antonio, 2015, *Escritura académica. De la teoría a la práctica*, Madrid, Ed. Pirámide.

Perrenoud, Philippe, 2011, *Desarrollar la práctica reflexiva en el oficio de enseñar*. GRAO-Colofón.

Vargas Franco, Alfonso, 2015, *Escribir en la universidad: reflexiones y estrategias sobre el proceso de la composición escrita de textos académicos*, Cali, Programa Editorial Universidad del Valle.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Teoría y Práctica en Orientación Alimentaria. Cuaderno de trabajo. Proyecto PAPIME PE203215

Catalina Carmona Téllez¹, Eufrosina Alba Gutiérrez Rodríguez¹ y Olivia Rodríguez Zavala¹.

¹ Plantel 5 “José Vasconcelos” ENP-UNAM, Calzada del Hueso 729, Col. Ex-Hacienda Coapa, Del. Tlalpan, C.P. 14300, México, Ciudad de México. E-mail: catalina.carmona@enp.unam.mx

El Cuaderno de trabajo “Teoría y práctica en orientación alimentaria” es producto del proyecto PAPIME PE2013215 “Un acercamiento a la orientación Alimentaria”, tiene como objetivo proporcionar al estudiante una guía que le brinde conocimientos, habilidades y actitudes que le permitan tomar decisiones fundamentadas en relación al autocuidado y el consumo responsable.

La obra apoya los temas que contemplan varias asignaturas del plan de estudios de la Escuela Nacional Preparatoria de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), cabe señalar que los programas de estudio han sido actualizados bajo las líneas rectoras del aprendizaje centrado en el estudiante, los contenidos contextualizados y la interdisciplina.

Introducción

La educación en ciencias es fundamental en todos los niveles educativos, debido a que de esta manera se fomenta en el alumnado una cultura científica, entendida como el desarrollo de capacidades científicas como la observación, la argumentación, la resolución de problemas y la reflexión entre otras; además, mediante el trabajo colaborativo se promueven valores como la tolerancia y la responsabilidad; todo esto, sin duda, permea en el desarrollo del pensamiento crítico (Fernandes, I., Pires, D. y Villamañán, R., 2014).

En la Escuela Nacional Preparatoria de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), se han implementado desde el ciclo escolar 2017-2018, los nuevos programas de estudio para todas las asignaturas del plan de estudios; entre las líneas rectoras de estas modificaciones se encuentran el aprendizaje centrado en el estudiante, los contenidos contextualizados y la interdisciplina.

En consecuencia, el enfoque Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente ha sido incorporado en varios de los programas de estudio ya que para Solbes y Vilches (2004), contribuye a que los alumnos comprendan las implicaciones sociales de la dupla ciencia-tecnología, fomentando en ellos una actitud responsable que le apoye en la toma de decisiones fundamentadas a lo largo de su vida.

Existen varias problemáticas que aquejan a la humanidad, siendo la alimentación relacionada con el sobrepeso y la obesidad de la población una de ellas; en el 2017 la Organización Mundial de la Salud estimó que la prevalencia mundial de la obesidad se ha triplicado en poco más de cuatro décadas; lo cual se ve reflejado en cifras como las siguientes: en el 2016 aproximadamente el 13% de la población mundial adulta era obesa, asimismo, más de 340 millones de niños y adolescentes presentaban sobrepeso u obesidad.

En México, de acuerdo con los resultados de la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición Medio Camino 2016, más del 30% de los adolescentes presentan sobrepeso y obesidad; mientras que para los adultos la prevalencia fluctúa alrededor del 72.5%. La situación es preocupante, ya que las personas con obesidad tienen mayor probabilidad de padecer enfermedades cardiovasculares, diabetes, hipertensión, síndrome metabólico, problemas ortopédicos, entre otros.

Por ello, las profesoras Catalina Carmona Téllez, Patricia Flores Hernández, E. Alba Gutiérrez Rodríguez, Miryam Mejía Barrón y Olivia Rodríguez Zavala; decidieron en el 2015 diseñar y participar en el Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) de la UNAM, de esta manera, se da inicio al proyecto PAPIME PE 2013215 “Un acercamiento a la orientación Alimentaria” en el cual, se plasmó como producto final el Cuaderno de Trabajo “Teoría y práctica en orientación

alimentaria”, cuyo objetivo principal es proporcionar al estudiante una guía que le brinde los conocimientos, habilidades y actitudes que le permitan tomar decisiones fundamentadas en relación al autocuidado y el consumo responsable.

Metodología

El Cuaderno de trabajo “Teoría y práctica en orientación alimentaria” se elaboró en tres períodos que correspondieron al tiempo aprobado por la institución para el proyecto PAPIME PE203215 “Un acercamiento a la orientación alimentaria”.

Primer año

1. Se organizó el Seminario local “Orientación alimentaria I” en el plantel-5 “José Vasconcelos” de la Escuela Nacional Preparatoria (ENP) con el objetivo de organizar, recabar información e intercambiar ideas sobre los principios de la alimentación y nutrición, enfocados hacia los adolescentes.
2. Se iniciaron las secuencias didácticas relacionadas con los temas: alimentación a través del tiempo, gasto energético, antropometría y guías alimentarias mexicanas, este último incluyó el Plato del Bien Comer y la Jarra del Buen Beber.
3. Se impartieron cursos a estudiantes y profesores, con el fin de probar actividades y materiales didácticos incluidos en las secuencias didácticas.

Segundo año

1. Se llevó a cabo el Seminario local “Orientación alimentaria II” en el que se hicieron las adecuaciones de las primeras secuencias didácticas y se decidió incluir dentro del tema de Guías alimentarias actividades relacionadas con el tamaño adecuado de las porciones de alimentos y la importancia del desayuno.
2. Se diseñaron secuencias didácticas para los temas de nutrimentos y etiquetado de alimentos industrializados.
3. Se impartieron talleres para profesores y estudiantes para probar y difundir los materiales elaborados en esta etapa.

Tercer año

1. A través del Seminario local “Orientación alimentaria III” se hicieron las adecuaciones pertinentes a los temas trabajados en la segunda etapa y se diseñó la secuencia didáctica del tema Conservación de los alimentos.
2. En marzo del presente año el Cuaderno de trabajo “Teoría y práctica en orientación alimentaria” se envió al Comité Editorial de la ENP para que lo evaluara, en mayo el Comité solicitó a las autoras hacer modificaciones para mejorarlo.
3. El grupo de trabajo procedió a realizar las adecuaciones y mandó nuevamente la obra al Comité Editorial, actualmente se espera el dictamen final. Cabe señalar que el pasado 27 de julio, la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM mandó el resultado de la evaluación del Proyecto PAPIME PE203215 “Un acercamiento a la Orientación Alimentaria” siendo aprobado al mostrar productos didácticos y de calidad.

Resultados y discusión de resultados

El Cuaderno de trabajo “Teoría y práctica en orientación alimentaria” consta de 120 páginas y comprende siete capítulos, éstos se describen brevemente a continuación.

a) Alimentación a través del tiempo.

Objetivo: los estudiantes compararán el tipo de alimentación que se ha dado a lo largo de la historia mediante la lectura y búsqueda de información con el fin de emitir una opinión sobre la alimentación actual y sus repercusiones en la salud.

La alimentación es una de las necesidades primarias del hombre, por ello, en este capítulo se plasma de manera breve como ha cambiado desde los primeros homínidos quienes se alimentaban de vegetales, frutos, raíces y semillas; hasta la sociedad del siglo XXI en la que el sobrepeso y obesidad se han vuelto un problema de salud pública a nivel mundial.

b) Nutrimentos.

Objetivo: los estudiantes relacionarán los principales nutrimentos con los alimentos que los aportan mediante la búsqueda, selección y análisis de información en diversos medios; para que tomen decisiones fundamentadas en su alimentación.



Los nutrimentos son las sustancias químicas que se encuentran en los alimentos y que el cuerpo necesita para el crecimiento, mantenimiento y reparación de los tejidos. Se hace hincapié en que todos los nutrimentos son importantes, ya que todos ellos juegan un papel dentro del metabolismo.

Se incluyen los nutrimentos energéticos: hidratos de carbono, fibra, lípidos y proteínas; así como los no energéticos: vitaminas y minerales.

c) Antropometría.

Objetivo: los estudiantes interpretarán la composición corporal de su cuerpo mediante el empleo de los indicadores e índices antropométricos con el fin de procurar un estilo de vida saludable.

La composición corporal del ser humano se define como el conjunto de los elementos, compuestos y segmentos que conforman el cuerpo de una persona; ésta se modifica a lo largo de la vida y dependerá, en gran medida, de su estilo de vida. Por ende, en este capítulo se indica como determinar algunos indicadores antropométricos y el índice de masa corporal para que el estudiante pueda tener información básica sobre su composición corporal.



d) Energía y gasto energético.

Objetivo: el estudiante estimará su gasto energético total mediante el empleo de indicadores antropométricos y ecuaciones predictivas para posteriormente relacionarlo con su balance energético.

Al alimentarnos proveemos a nuestro organismo de energía que será empleada para mantenernos vivos, esto sin duda, representa un ciclo de entrada y salida al que se le da el nombre de balance energético. En este capítulo se hace énfasis en la estimación del gasto energético total a partir del gasto energético basal, gasto por actividad física y el gasto debido al efecto termogénico de los alimentos.

e) Guías alimentarias.

Objetivo: los estudiantes propondrán combinaciones de alimentos de acuerdo con las bases de la orientación alimentaria, establecidas por la normatividad mexicana, mediante el estudio de las guías alimentarias y tamaño de las porciones con el fin de planificar una dieta correcta y saludable.

Dentro de las actividades diarias seleccionamos alimentos para consumirlos y cubrir las necesidades de nutrimentos y energía. Sin embargo, el trabajo diario, las actividades ciudadanas y el constante bombardeo de alimentos industrializados a través de los medios de comunicación, dificultan la selección de los alimentos que requerimos para cubrir nuestras necesidades diarias.

Con el fin de dar pautas para una alimentación saludable se diseñaron actividades relacionadas con el Plato del Bien Comer, la Jarra del Buen Beber y el tamaño de porciones; estas bases se ponen de manifiesto en el cierre del capítulo con el tema del desayuno.

f) Etiquetado de alimentos procesados.

Objetivo: los estudiantes identificarán la información nutrimental de los alimentos procesados a través del análisis de la información proporcionada en las etiquetas para la selección responsable de los alimentos procesados que forman parte de su dieta.



El etiquetado nutrimental es un instrumento importante donde se da a conocer la información esencial sobre la composición y el valor nutrimental de los alimentos procesados. Ya que desde el punto de vista de los consumidores, leer la etiqueta es una herramienta fundamental que los ayuda a tomar decisiones conscientes acerca de la dieta; mejorar los hábitos alimentarios al conocer los ingredientes que contienen los productos que consumen; conocer el valor energético que aporta el producto; entre otras.

g) Conservación de alimentos.

Objetivo: el estudiante integrará sus conocimientos sobre los factores de alteración y contaminación de los alimentos mediante el análisis de situaciones caseras para relacionarlos con los principios de la conservación de alimentos.

Los métodos de conservación tienen el propósito de prolongar la vida útil del alimento al someterlos a ciertas condiciones que permiten reducir la rapidez con la que los microorganismos o enzimas alteran sus propiedades sensoriales. Aunado a lo anterior, es indispensable eliminar todos los microorganismos patógenos, por el riesgo de propiciar una enfermedad derivada de una intoxicación o una infección.

En este capítulo se hace una breve descripción de las alteraciones que los alimentos pueden presentar, a partir de ello se plantean cuestionamientos y actividades prácticas relacionadas con los métodos de conservación.

Conclusiones

El Cuaderno de trabajo “Teoría y práctica en orientación alimentaria” incorpora contenidos conceptuales, procedimentales y actitudinales relacionados con la alimentación, la salud y el autocuidado. Los temas que

presenta la obra se contemplan en los programas de estudio de Biología V, Educación para la Salud, Química IV área 2, Temas Selectos de Morfología y Fisiología; así como, en algunas asignaturas del Estudio Técnico Especializado de Auxiliar Nutriólogo: todos estos presentes en el plan de estudios de la ENP.

El trabajo es producto del proyecto PAPIME PE203215 “Un acercamiento a la orientación alimentaria” cuyo objetivo ha sido divulgar la importancia de los hábitos alimentarios saludables dentro de la comunidad preparatoriana.

La obra presenta siete capítulos que pueden trabajarse de manera consecutiva, o bien, de forma independiente; esto hace que su uso sea versátil y sirva como material de apoyo en las asignaturas mencionadas anteriormente.

El cuaderno de trabajo ofrece, además de la información necesaria para una orientación alimentaria, una variedad de materiales como lecturas, actividades prácticas, ejercicios y actividades de reflexión; todas ellas se resaltan con diferentes íconos.

Una forma de enfrentar los problemas relacionados con la salud pública como son las enfermedades crónicas no transmisibles y relacionadas con la alimentación es a través de la orientación alimentaria, que puede servir como eje transversal en la Escuela Nacional Preparatoria.

Bibliografía

Cantú, J. y Pérez, M. (2012). CTS y desarrollo sostenible como herramienta para la enseñanza científica y tecnológica. *Revista Congreso Universidad* 1(1): 3-10. Recuperado de: www.congresouniversidad.cu/revista/index.php/rcu/article/download/908/846/

Fernandes, I., Pires, D. y Villamañán, R. (2014). Educación Científica con enfoque Ciencia-Tecnología-Sociedad-Ambiente. Construcción de un Instrumento de Análisis de las Directrices Curriculares. *Formación Universitaria*, 7(5): 23-32. Recuperado de: <https://scielo.conicyt.cl/pdf/formuniv/v7n5/art04.pdf>

Instituto Nacional de Salud Pública. (2016). Encuesta Nacional de Salud y Nutrición de Medio Camino 2016. México. Recuperado de:

http://promocion.salud.gob.mx/dgps/descargas/doctos_2016/ensanut_mc_2016-310oct.pdf

Organización Mundial de la Salud. (2017). *Obesidad y sobrepeso*. Centro de Prensa. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs311/es/>

Solbes, J. y Vilches, A. (2004). Papel de las relaciones entre ciencia, tecnología, sociedad y ambiente en la formación ciudadana. *Enseñanza de las ciencias*, 22(3): 337-348. Recuperado de: www.raco.cat/index.php/Ensenanza/article/download/21986/21820

Créditos

Imágenes elaboradas por M. en C. Miryam Mejía Barrón (2018)

JUGANDO CON LA QUÍMICA

Claudia Erika Morales Hernández, Guillermo Caballero Tinajero

Colegio de Nivel Medio Superior. Universidad de Guanajuato. ce.moraleshernandez@ugto.mx

Resumen

En este trabajo, se diseñaron juegos didácticos para estimular el aprendizaje de la química de manera divertida. Los juegos fueron diseñados por los estudiantes, de manera creativa e innovadora. Se diseñó la estrategia del taller, a través de una actividad de integración, cada grupo se distribuyó en equipos y se les presentaron los juegos, posteriormente se les realizó una evaluación para conocer el grado de satisfacción de los juegos, los resultados destacaron que entendieron mejor algunos conceptos y términos, ya que al jugar tenían que saberlo para poder ganar. Lo que propicia la competitividad y el estímulo por aprender. El propósito fue a partir de algunas soluciones prácticas, motivar de forma agradable y cómoda tanto al docente como a los alumnos. La finalidad es generar un aprendizaje efectivo a través de la diversión y su propia creatividad, que puede extrapolarse a otras asignaturas.

Palabras clave: Aprendizaje, eficaz, técnicas lúdicas, capacidades, habilidades, creatividad.

Introducción

Es bien sabido que no todas las personas pueden aprender óptimamente de la misma manera y a pesar de eso, las clases tradicionales siguen predominando como método de enseñanza en la mayoría de las escuelas. Por lo anterior es importante desarrollar actividades enfocadas a las distintas formas de aprendizaje de los alumnos que existan en una clase. En el caso de la materia de química, no es de sorprendernos que a algunos alumnos se les dificulte. Algunos temas más que otros, donde el sistema tradicional de enseñanza no permite desarrollar todo el potencial de los alumnos, volviendo los temas tediosos y aburridos, restando interés a los éstos sobre la materia.

“En el aula, el docente que enseña, normalmente adopta una posición proveniente de los lineamientos de los currículos y textos que aplican en su curso, la mayoría de las veces sin preocuparse por identificar las bases filosóficas de la ciencia que terminará aplicando en su proceso pedagógico” (De la Rosa, 2011).

Observando esta problemática, se realizó un estudio con la finalidad de diseñar estrategias de aprendizaje activo que eliminen estas deficiencias a través de la aplicación del aprendizaje lúdico, de esta manera todos los alumnos participan creando un ambiente favorable durante todo el proceso de enseñanza, adquiriendo conocimiento significativo.

El objetivo de este trabajo se centró en el diseño de juegos didácticos como estrategias de enseñanza que favorezcan la motivación en el aprendizaje de conceptos químicos en los alumnos. El juego es una actividad recreativa que llevan a cabo los seres humanos como un objetivo de distracción y disfrute para la mente y el cuerpo, aunque, en el último tiempo, los juegos también han sido utilizados como una de las principales herramientas al servicio de la educación. El juego permite que el individuo trabaje cuerpo y mente, las personas desarrollan habilidades mentales, como ser la rápida resolución de problemas. Si bien es una actividad más propia de la infancia, los adultos también la despuntan para descargar el estrés. Cuando se es niño a demás implica una interacción social que ayuda al individuo en desarrollo a aprender y a convivir. El juego es una actividad que implica acción y participación, ya que jugar es hacer y siempre implica participación activa del jugador, movilizándole la acción. La actividad lúdica tiene motivaciones intrínsecas (Salgado, 2013) El aprendizaje lúdico, se entiende como una dimensión del ser humano, siendo parte constitutiva del ser humano, como factor decisivo para lograr enriquecer los procesos. Fomenta el desarrollo psicosocial, la adquisición de saberes y da herramientas para consolidar la personalidad (Echeverri y Gómez, 2009). La importancia que en la actualidad tienen el componente lúdico y el componente estratégico se debe a que ambos favorecen el aprendizaje eficaz, facilitando su proceso y

mejorando las capacidades y habilidades de los participantes acorde a la formación integral del ser humano (Bregman, 2014).

El empleo de actividades lúdicas, ayudan de manera importante a lograr un aprendizaje rápido, eficaz y de larga permanencia en los alumnos. Lo primero es la necesidad de impartir por parte del docente, una enseñanza que contemple los dos hemisferios del cerebro humano, es decir, el lógico y el creativo. Así mismo, se explica la importancia de inducir un estado emocional apropiado en el estudiante para lograr que el aprendizaje sea de mayor calidad y sin tanto esfuerzo, llamando a este tipo de estrategia como inteligencia emocional (Reyes, 2014).

Metodología

La estrategia se diseñó para alumnos de Química II de 3er semestre de las Escuelas de Nivel Medio Superior de Salvatierra y de Guanajuato. Del total de alumnos participantes, se tomó una muestra de 200 alumnos al azar. La edad de la población entrevistada fue de 16 a 17 años, de ambos turnos.

Se entrevistó a los alumnos seleccionados aleatoriamente, donde se exploró las formas de estudiar que tienen los alumnos, la manera en que el docente imparte su clase y motiva el estudio de la asignatura.

La estrategia plantea el diseño del juego didáctico relacionado con la química de los temas vistos que le ocasionen problema. Se diseñó de tal manera que los alumnos pudieran utilizar el conocimiento a través de un análisis y estructuras ideas, donde se pueda realizar conexiones que le permitan la toma de decisiones en la resolución de problema.

Posteriormente se compartieron los juegos con los demás compañeros. A través de un análisis sobre el material didáctico ideal y los conceptos que el alumno necesita reforzar a través de esta estrategia, se diseñó el tipo de actividades lúdicas. Se clasificó a los juegos en dos tipos; el primero fue los juegos tradicionales (lotería, memorama, serpientes y escaleras, domino) y como segunda parte actividades lúdicas como historietas, rally de nomenclatura, cantando las formulas, y juegos no tradicionales (nomenclaturama, ouija química, entre otros). Se eligió aquellos adecuados de acuerdo a los temas elegidos y se diseñó un rally de actividades. Los alumnos jugaron a contra reloj, donde se ganaban puntos por ganar en los juegos, durante 40 min de actividad.

Se realizó una evaluación diagnóstica antes de aplicar la estrategia, para recuperar el conocimiento previo y evaluar los estudios de aprendizajes que tienen los alumnos. Al final de aplicar la estrategia se realizó una evaluación final para analizar los conceptos aprendidos.

Resultados y discusión

Se realizó una encuesta a 200 estudiantes al azar, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

De acuerdo con el uso del método tradicional de enseñanza, el 58% de los alumnos mencionó no tener gusto por la materia de química. Por otro lado, el 75% de los docentes, mencionó el grupo de alumnos, no utilizan ningún apoyo gráfico, y debido a esto les es más difícil comprender el tema. El 37.5% de los alumnos consideraron que su mayor problema para aprender química es relacionar los temas revisados en el aula, con casos de la vida cotidiana.

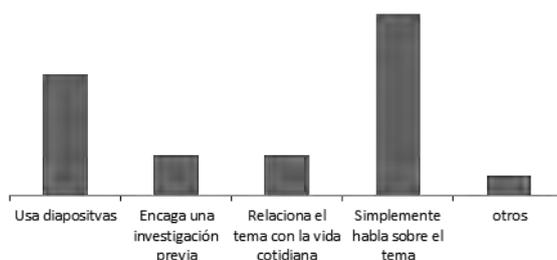


Figura 1. Encuesta sobre la enseñanza de la química. Método más utilizado por el docente para impartir clases.

En base al método tradicional de enseñanza, los alumnos mencionaron que el 65% de los docentes, nunca hacen uso de material didáctico para explicar en clase, únicamente se centran en dictar (Figura 1). El resultado es alarmante, por lo que se requieren estrategias dirigidas, por una parte, para motivar a los alumnos y otro para obtener un aprendizaje significativo para estos.

Los alumnos deben ser responsable de su aprendizaje, por lo que una forma de motivarlos fue diseñar juegos didácticos que les permitan comprender conceptos complejos, se les dio libertad de diseñar el trabajo. Los alumnos diseñaron tomando como base juegos tradicionales (35%, Figura 2a), juegos no tradicionales (45%, figura 2b) (originales o basados en juegos no típicos) y actividades lúdicas (20%, figura 2c).



Figura 2. Diseño de juegos y actividades lúdicas. (a) Juegos tradicionales; (b) Ouija química (juegos no tradicionales); (c) actividades lúdicas.

Dentro de los juegos no tradicionales y actividades lúdicas, se diseñaron el Rally de nomenclatura se realizó en dos variedades una para nomenclatura inorgánica y otra para orgánica, el cual consistió en una serie de actividades interactivas como loterías de fórmulas, domino de formulación, juego de completar grupos funcionales. Además se diseñó un nomenclaturama de identificación de grupos funcionales y sus nombres, juego de tarjetas de reglas de nomenclatura, todos estos fueron realizados en equipo de trabajo y el laboratorama para identificar la función y uso de los materiales de laboratorio. La ouija química, diseñada como juego de preguntas y retos relacionados con experimentos o resolución de ejercicios.

Posterior al diseño y elaboración, se trabajó en taller donde se llevó la implementación de los juegos previamente realizados para observar el comportamiento de los alumnos frente a esta estrategia de enseñanza.

Se realizó una encuesta después de que los alumnos hubiesen interactuado con el material para evaluar el impacto de las actividades lúdicas y cómo repercutieron en su proceso de aprendizaje. 94 alumnos consideraron que las actividades lúdicas estimularon su creatividad, 30 consideraron que no y 56 mencionaron que sólo de manera regular. De los juegos típicos aplicados, el favorito fue el memorama. De igual manera, calificaron el contenido de los juegos, 25% consideró que el contenido era muy bueno, 55% bueno, 15% regular y el 5% restante calificó el contenido como malo.

El rally de Química, fue realizado con dos grupos de uno de cada turno. El resultado mostró, que los grupos son opuestos respecto a sus maneras de aprender, esto respecto al análisis de estilos de aprendizajes realizado al inicio de clases (datos no mostrados), tuvieron en común que ocupaban la misma aula en sus respectivos turnos, y las técnicas empleadas fueron las mismas, además de que sus dinámicas de grupo eran muy parecidas. Antes de realizar la actividad se realizó una evaluación diagnóstica con reactivos similares a los realizados al final en una evaluación de recuperación de aprendizajes. El resultado indicó, el incremento hasta de un 36% la comprensión de los temas.

Después de los juegos, los alumnos realizaron una autoevaluación dónde indicaban cómo había repercutido las actividades lúdicas en su nivel de conocimiento adquirido, arrojando los siguientes datos: 50% de los estudiantes consideró muy necesario la implementación del método lúdico en el sistema de enseñanza, el 45% lo consideró necesario, mientras que el 5% cree que no necesariamente.

Se analizó los resultados de la evaluación diagnóstica con la evaluación después del trabajo con los juegos. En la figura 5, se observan los resultados. Después de la aplicación del juego aumento de un 20 a 35% el rendimiento y la comprensión del tema, observándose un ligero aumento en el turno vespertino.

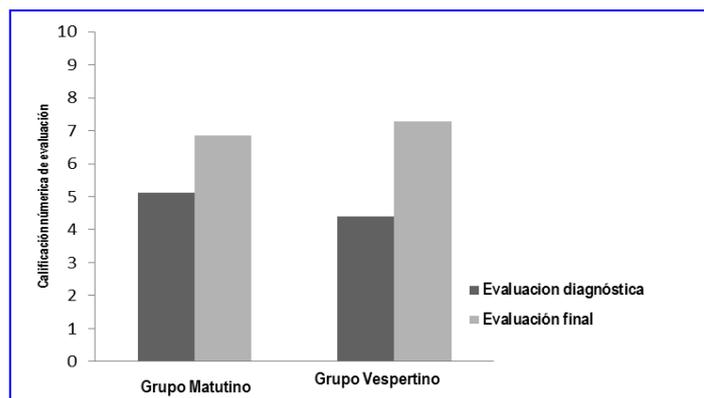


Figura 3. Resultados de las evaluaciones diagnóstica y final de los aprendizajes, antes y después de la estrategia aplicada.

Finalmente, se observó a los alumnos interesados por la actividad, y familiarizados con los conceptos químicos empleados. Al comparar los resultados, el uso del método lúdico tiene un impacto positivo en los alumnos logrando que del 20% aumentara a un 40% de alumnos que les gusta la química o al menos se sienten motivados por esta.

Conclusión

El uso del método lúdico, ayuda a los alumnos a aprender, ya que a través del juego el docente crea un ambiente favorable donde el alumno desarrolla su capacidad para crear conocimientos. Permite al alumno realice la conexión de ideas, razonamiento de lo aprendido y le permite tomar decisiones en la resolución de problemas (Marzano, 1994).

Con el uso del juego evita que los temas se vuelvan tediosos y aburridos por lo que los alumnos, prestaron interés en el tema planteado, siendo más efectivo durante su proceso de aprendizaje. Después de la recolección de datos realizado en esta experiencia, podemos darnos cuenta de que no todas las personas aprenden de la misma manera ni al mismo ritmo, sin embargo, para los docentes no es fácil, ni se les da el tiempo suficiente a lo largo del curso, para desarrollar una clase especial para cada uno de sus alumnos.

Estrategia como la descrita en este trabajo, son adaptables para todas las asignaturas y, como se comprobó en esta experiencia, los resultados fueron bastante buenos, además de que no le significa mucho tiempo invertido para el docente y ayuda a liberar la tensión y a motivar a los alumnos a lo largo del curso.

Por lo que aún incluso en el Nivel Medio Superior, donde algunas personas consideran demasiados “grandes” a sus alumnos para utilizar este método, el juego como material lúdico, demuestra todo lo contrario ya que nunca se es demasiado grande para aprender y jugar. Por lo que esta estrategia, puede ser empleada para otras asignaturas.

Bibliografía

De la Rosa L. R. (2011) Problemáticas y alternativas en la enseñanza de la química en la educación media en la Isla de San Andrés, Colombia. p. 20 Recuperado de www.bdigital.unal.edu.co/4943/1/LuisRamondelaRosaRodriguez.2011.pdf

Echeverri J. H. y Gómez J. G. (2009). Lo lúdico como componente de lo pedagógico, la cultura, el juego y la dimensión humana. p. 4 Recuperado de:

blog.utp.edu.co/areaderecreacionpcdyr/files/2012/07/LO-LUDICO.COMO-COMPONENTE-DE-LO-PEDAGOGICO.pdf

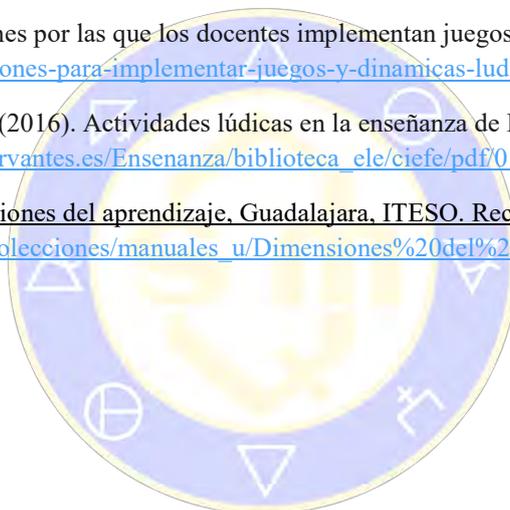
Jonathan Bregman, A.S. (2014) “Pon tu Aula de Cabeza”, México: Biblioteca de innovación educativa

Reyes F. (2014) El aprendizaje lúdico: Una novedosa estrategia de capacitación. Recuperado de: <http://sp-marketing.com/el-aprendizaje-ludico-como-estrategia-de-capacitacion/>

Elige educar (2014) 15 razones por las que los docentes implementan juegos y dinámicas lúdicas en clase. Recuperado de: <http://15-razones-para-implementar-juegos-y-dinamicas-ludicas-en-tu-clase>

Andreu, M. A. y García, M. (2016). Actividades lúdicas en la enseñanza de LFE: el juego didáctico p.121 Recuperado de: http://cvc.cervantes.es/Ensenanza/biblioteca_ele/ciefe/pdf/01/cvc_ciefe_01_0016.pdf

Marzano, R. (1994). Dimensiones del aprendizaje. Guadalajara, ITESO. Recuperado de: http://biblioteca.ucv.cl/site/colecciones/manuales_u/Dimensiones%20del%20aprendizaje.%20Manual%20del%20maestro.pdf



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Diseño de actividades colaborativas para el laboratorio de química

Dr. Jesús Antonio Jáuregui Jáuregui¹, Dra. María Esther Rodríguez Ramírez²

¹Tecnológico de Monterrey, Campus Guadalajara. Av. General Ramón Corona 2514, CP 45201, Zapopan, Jalisco, México.

²Escuela Preparatoria No. 15, SEMS, Universidad de Guadalajara. Calle 5 de Mayo S/N, esquina Periférico Manuel Gómez Morín, C.P. 45019, Zapopan, Jalisco, México.

jesusjauregui@itesm.mx

Resumen

Se presenta una experiencia de aplicación de actividades de Aprendizaje Colaborativo, para evaluar aprendizajes en un curso de laboratorio de química. El diseño de las actividades se centró en la incorporación de estrategias de Interdependencia Positiva que evitaran el “efecto polizón” y el fenómeno del “alumno que hace el trabajo de los demás”. Los hallazgos sugieren que los estudiantes identifican mejor la necesidad de colaborar cuando son obligados a depender unos de otros. El uso de la estrategia “Recursos” favoreció que los estudiantes enfrentaran además situaciones de estrés que ocasionaron conflictos al interior del equipo, lo cual permitió desarrollar habilidades interpersonales y actitudes de compromiso personal.

Introducción

El aprendizaje colaborativo (AC) es una técnica de trabajo en el aula en la que los alumnos toman la responsabilidad de su aprendizaje y se involucran en el aprendizaje de sus compañeros, mediante el establecimiento de metas comunes a los miembros de un equipo². Esta técnica se caracteriza por la incorporación de cinco elementos³:

Interdependencia positiva. Es el elemento característico en el diseño de una actividad de AC. La clave consiste en lograr que los estudiantes, de forma individual, reconozcan la necesidad de trabajar con sus compañeros de su equipo para lograr el aprendizaje de todos.

Responsabilidad y habilidad individual. Elemento que retoma la importancia del aprendizaje individual para luego ponerlo al servicio del equipo colaborativo, potenciando así el aprendizaje de todos los integrantes. Cada alumno es corresponsable del éxito del equipo.

Interacción cara a cara. Elemento que conlleva la comunicación directa entre los miembros del equipo para lograr la toma de acuerdos, proveer ayuda y compartir recursos.

Habilidades sociales e interpersonales. Estas habilidades son necesarias para un exitoso manejo de la incertidumbre y la frustración que pueden surgir al trabajar de manera colaborativa. Además, se practican las estrategias para el abordaje de situaciones conflictivas.

Procesamiento de grupo. Se sustenta en auto y co-evaluación de la participación individual y la evaluación del desempeño de los alumnos como un equipo.

Las ventajas más notables del AC son¹ la motivación por la tarea, la calidad del trabajo realizado, el grado de dominio de procedimientos y conceptos, el desarrollo de pensamiento crítico y de habilidades de argumentación, así como de competencias sociales¹. Sin embargo, también se reconocen algunas

² de Miguel Díaz, M. (2005)

³ Iborra, A., & Izquierdo, M. (2010)

dificultades para su implementación exitosa, por ejemplo, no es fácil de lograr una participación activa por parte de cada uno de los estudiantes¹ y se requiere un cambio en el rol del profesor⁴.

El rol del profesor se caracteriza por dejar el papel central y transferir al estudiante el protagonismo del proceso de aprendizaje. La práctica docente en AC se puede dividir en tres funciones³:

Diseñador Instruccional. Consiste en la planeación de la situación de aprendizaje y de evaluación (actividades, recursos y tipos de interacciones) incorporando los elementos del AC.

Mediador Cognitivo. El profesor hace un seguimiento de los aprendizajes disciplinares individuales y la promoción de habilidades cognitivas de orden superior durante la ejecución de la actividad.

Instructor. Responsable del acompañamiento con la intención de validar y/o redirigir el trabajo de equipo colaborativo, para asegurarse de la puesta en práctica de los elementos del AC.

Por supuesto, el rol protagónico del estudiante también supone una redefinición del papel que éste asume en el proceso de aprendizaje³. La necesidad de la participación activa del estudiante se convierte al mismo tiempo en una causa que dificulta la implementación de la AC. Es ampliamente reconocido que con frecuencia el desempeño de los equipos no se ajusta al modelo de AC⁵. Así, se han identificado⁶ fenómenos conocidos como “el alumno que hace el trabajo de los demás” y el “efecto polizón” (el alumno que aporta poco o nada). Estos fenómenos van en contra de la colaboración efectiva entre los miembros del equipo, la cual sólo podrá obtenerse si hay una interdependencia verdadera: compartiendo la información, recurriendo a roles complementarios y haciendo evidente la necesidad de compartir³.

Se ha sugerido⁵ recurrir a estrategias de evaluación individual para “garantizar la responsabilidad individual”. En este trabajo se aborda un enfoque diferente: que el profesor, en su faceta de Diseñador Instruccional, tome en cuenta la necesidad de promover una verdadera interdependencia positiva, que reduzca la posibilidad de que ocurran los fenómenos del “alumno que hace el trabajo de los demás” y el “efecto polizón”. En este trabajo se presenta el diseño de dos actividades de AC aplicadas en un curso de laboratorio de química, recurriendo en cada una a una estrategia diferente de Interdependencia Positiva.

Metodología

1. Contexto de aplicación

Las actividades diseñadas e implementadas en esta experiencia se aplicaron en 10 grupos del curso de laboratorio Química Experimental, con un total de 120 estudiantes del segundo semestre del programa de Ingeniero en Biotecnología, durante los calendarios Enero – Mayo 2017, Agosto – Diciembre 2017 y Enero – Mayo 2018. En cada grupo se establecieron equipos formales, es decir, los equipos se integraron al inicio del curso y no hubo cambios de integrantes durante el semestre. Las actividades implementadas se llevaron a cabo con estos equipos formales. Los equipos se formaron con 3 integrantes cada uno.

2. Diseño de las sesiones con base en AC

Para el diseño de las actividades de evaluación en el laboratorio de química, bajo el formato de AC, se tomó en consideración tanto el momento del curso en que se implementarían como la estrategia de

⁴ Collazos, C., Guerrero, L., & Vergara (2001)

⁵ Salomon, G. & Globerson, T. (1989)

⁶ Durán, D., & Font, C. M. (2012)

Interdependencia Positiva que se pondrían en práctica. La siguiente tabla resume la forma en que se relacionan momento, propósito y estrategia.

Momento del curso	Propósito en relación con la AC	Estrategia de Interdependencia Positiva ⁷
AC1: Al final del primer periodo parcial, caracterizado por sesiones planificadas para la práctica de las operaciones básicas de un laboratorio de química.	Reforzamiento de los aprendizajes individuales a través de la práctica constante. El desarrollo de habilidades individuales permite a los alumnos aportar al trabajo del equipo.	Meta: Los miembros tienen metas particulares y metas de equipo.
AC2: Al final del segundo periodo parcial, cuyas sesiones fueron planificadas con el fin de aplicar los aprendizajes del primer periodo parcial.	Cada integrante del equipo aporta sus saberes individuales. El éxito de cada individuo depende de que todos realicen con éxito su tarea individual.	Recursos: Cada miembro del grupo tiene una parte de los recursos totales y a su vez necesita de los recursos de los demás para terminar su tarea.

3. Evaluación en las actividades de AC

El diseño de las actividades de AC consideró además la evaluación de:

- i. El proceso seguido en los equipos. Al final de las dos actividades de AC los equipos reflexionaron sobre el desempeño de sus integrantes (coevaluación) y del equipo (Procesamiento de Grupo), identificando Fortalezas y Retos de mejora. Además, al final de la AC2 se realizaron entrevistas a equipos para conocer la forma en que enfrentaron la experiencia.
- ii. El producto resultante del trabajo de equipo. El profesor evaluó el producto de la actividad con el fin de integrar la calificación de cada periodo parcial. Además, durante cada AC se evaluó también el desempeño individual utilizando como instrumento una guía de observación.

Resultados y discusión

1. Diseño de las actividades de AC

En el siguiente cuadro se resumen los elementos más relevantes de las actividades diseñadas.

Elemento	AC1	AC2
Funciones de los integrantes del equipo	Líder, Calculista, Redactor y Cronómetro	Líder, Calculista, Preparador y Cronómetro
Producto del trabajo del equipo	Determinar la densidad de una mezcla líquida, de composición desconocida, y expresar este resultado utilizando límites de confianza.	Preparar 100.0 mL de disolución de Na ₂ CO ₃ , a partir de Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O, con la concentración apropiada para que 25.00 mL de esta disolución reaccionen con 10.00 mL de disolución 0.1 N de HCl.

⁷ Domingo, J. (2008)

Elemento	AC1	AC2
Tareas de los integrantes del equipo	Todos tienen las mismas tareas: Medir un volumen de la mezcla utilizando 3 instrumentos de medición distintos, y pesar el volumen medido.	Calculista: Calcula la masa del hidrato. Líder: Pesa el hidrato. Preparador: Prepara la disolución. Cada uno titula la disolución. El Calculista determina la concentración promedio y los límites de confianza.
Criterios de evaluación del producto	Exactitud y precisión de la densidad reportada.	Exactitud y precisión de la concentración reportada.

2. Experiencia de los alumnos: procesamiento de grupo y entrevista

El procesamiento de grupo sugiere que los equipos trabajaron la AC1 de una manera muy similar a una práctica de laboratorio ordinaria. Las Fortalezas más nombradas fueron “sabemos dividir el trabajo”, “todos estamos involucrados en las tareas” y “nos concentramos en el trabajo individual”. Es decir, resaltan la división de tareas y no la integración del equipo, lo cual concuerda con la estrategia de Interdependencia Positiva (Meta) que se eligió en el diseño de esta AC. Los Retos de Mejora que mencionaron también reflejan que pusieron su atención en los individuos y no en el equipo (“Manejar bien la calculadora”, “más cuidadosos con el material”, “mayor atención a las instrucciones”). Sólo un equipo identificó un reto para el equipo (“comunicarnos mejor”). Los alumnos tuvieron conocimiento de que estaban trabajando en AC, por lo que sus respuestas podrían ser un reflejo de lo que ellos creen que es el trabajo en AC.

En general, al final de la AC2 los equipos identificaron mejor las Fortalezas y Retos de mejora para el equipo. Algunas fortalezas mencionadas son: “Somos eficaces”, “nos apoyamos mutuamente”, “supervisamos a los demás”, “sabemos solucionar problemas”. Los Retos de mejora identificados también se orientaron al equipo (“trabajar más en equipo”, “mayor comunicación en el equipo”, “manejar mejor el estrés para comunicarnos mejor”). La AC2 se diseñó acentuando la Interdependencia Positiva con base en la estrategia Recursos, lo que parece haber inducido a los estudiantes a integrarse mejor para lograr una colaboración más efectiva, reconociendo fortalezas y retos más alineados con el AC.

Por otro lado, el diseño de la AC2 parece haber inducido incertidumbre, estrés y conflictos al interior de los equipos. La división de recursos y la secuencia en las tareas individuales confrontó a los miembros de algunos equipos cuando se percataron, en pleno desarrollo de la actividad, de que habían arrastrado errores a raíz de una equivocación de uno de sus compañeros. Esos errores ocasionaron una penalización en su calificación, de acuerdo con el criterio de evaluación declarado. Nos llamó la atención el caso de un equipo en particular, cuyo conflicto interno fue evidente para el profesor y el resto de los estudiantes. En entrevista posterior con el profesor, los alumnos declararon lo siguiente:

- Después de manifestar enojo y reclamos mutuos, decidieron averiguar la causa de sus errores, más allá de la actividad que se desarrollaba en ese momento.
- Hicieron mención de todas las insatisfacciones que tenían acumuladas durante el curso, en relación al funcionamiento del equipo: reconocieron que siempre habían hecho una división del trabajo sin interactuar entre ellos, lo cual les había impedido aprender a colaborar.
- Como se trataba de una actividad de evaluación, consideraron alterar las mediciones y los resultados para obtener una concentración cercana a la solicitada y reportando una dispersión reducida. Sin embargo, decidieron no hacerlo por un principio de honestidad.
- Se propusieron en adelante dejar de asumir que los tres eran capaces de ejecutar correctamente todas las operaciones de laboratorio y ya no fraccionar el trabajo para que cada quien hiciera su

parte de manera aislada. Esta determinación no sólo debería concernir al trabajo experimental, sino también a la redacción de reportes de laboratorio.

- En un momento de reflexión al final del curso, una alumna de este equipo reconoció que la experiencia le permitió aprender a manejar mejor las situaciones de estrés con sus compañeros: a partir de entonces evitó culpar a sus compañeros y procuró buscar una solución que resolviera el conflicto.

A partir de lo referido por los estudiantes, puede verse que fueron capaces de sobreponerse a la situación conflictiva y, aunque no pudieron enmendar su error para mejorar su calificación, sí identificaron la necesidad y las ventajas de trabajar colaborativamente. En este sentido, el diseño de la actividad AC2 fue efectivo para la promoción de habilidades interpersonales y actitudes de compromiso personal.

Conclusiones

El diseño de una actividad de AC es importante para el cumplimiento de los elementos de esta técnica didáctica, con el propósito de lograr los objetivos formativos propuestos. Los estudiantes identificaron mejor la necesidad de colaborar al incorporar estrategias de Interdependencia Positiva que los obliga a formar parte de un equipo colaborativo, reduciendo la posibilidad de que ocurra el fenómeno del “alumno que realiza el trabajo de los demás” y el “efecto polizón”. La estrategia de Interdependencia Positiva “Recursos” puede inducir mayor estrés y la generación de conflictos en comparación con la estrategia “Meta”. Diseñar una actividad de AC que induce estrés y conflictos puede ser una excelente oportunidad para que los estudiantes identifiquen la necesidad de procesar mejor las situaciones conflictivas, desarrollando habilidades interpersonales y revalorando sus actitudes de compromiso personal. Los hallazgos sugieren que el diseño de una actividad de AC es importante para desafiar a los equipos y que sus integrantes puedan desarrollar las habilidades que caracterizan esta técnica de aprendizaje.

Referencias.

1. de Miguel Díaz, M. (2005). Modalidades de enseñanza centradas en el desarrollo de competencias. Orientaciones para promover el cambio metodológico en el Espacio Europeo de Educación Superior.
2. Iborra, A., & Izquierdo, M. (junio, 2010). ¿Cómo afrontar la evaluación del aprendizaje colaborativo? Una propuesta valorando el proceso, el contenido y el producto de la actividad grupal. *Revista General de Información y Documentación*, 20(2010), 221-241.
3. Collazos, C., Guerrero, L., & Vergara, A. (2001, November). Aprendizaje Colaborativo: un cambio en el rol del profesor. In *Proceedings of the 3rd Workshop on Education on Computing, Punta Arenas, Chile*.
4. Salomon, G. & Globerson, T. (1989) When teams do not function the way they ought to. *International journal of Educational research.*, 13 (1), 89-100
5. Durán, D., & i Font, C. M. (2012). *Entramado: métodos de aprendizaje cooperativo y colaborativo*. ICE Universitat de Barcelona.
6. Domingo, J. (2008). El aprendizaje cooperativo. *Cuadernos de Trabajo social*, 21(2008), 221-246. Recuperado de goo.gl/bLmkN5

Opinión de los alumnos de quinto y sexto año de las actividades lúdicas en JClic**Q. F.B. María de los Ángeles Montiel Montoya**¹Preparatoria No. 4 de la ENP-UNAM, Av Observatorio 170, Delegación Hidalgo, CDMX

marielos.prepa4@gmail.com

Resumen

JClic es un software libre diseñado para la docencia que forma parte de las TIC. En los nuevos programas de estudio, las TIC son parte diaria del quehacer docente. En el ciclo escolar 2017-2018 se solicitó la opinión de las actividades lúdicas realizadas en JClic de los grupos 552 y 553 de la asignatura de química III y del grupo 654 de química IV, área 2 quienes enviaron capturas de pantallas con un resumen y opinión de cada juego. Al final del curso contestaron una encuesta de 7 preguntas sobre los juegos más fáciles y difíciles de resolver, los que dejaron mayor o menor aprendizaje, la periodicidad para realizarlos y en qué momento de la evaluación prefieren ejecutarlos. Las conclusiones son a todos les gusta jugar, aprenden menos con los más fáciles de realizar, aprenden más con los difíciles, prefieren hacerlos al final de la unidad, siempre o casi siempre.

Introducción

Los nuevos programas de estudio de la Escuela Nacional Preparatoria (ENP) tienen a las TIC, a la lectura y escritura en español y otra lengua y a la habilidad para investigar como ejes transversales. Estos tres ejes se ponen en práctica en la resolución de las actividades lúdicas de JClic en los estudiantes del Plantel 4, turno vespertino de la ENP.

JClic es un software libre pensado para que los docentes elaboren sus propios materiales interactivos. Funciona en diferentes sistemas operativos como Windows, Mac, Solaris y Linux. El software presenta diversas actividades lúdicas: pantallas de información, de identificación y de exploración, rompecabezas, crucigramas, sopa de letras, textos de acomodar elementos (palabras), texto de rellenar agujeros, respuesta escrita, asociación simple y compleja; mismos que desde el año 2012 se han trabajado con los programas de química anteriores y desde 2017, con el nuevo programa de química III.

A cada actividad que suman aproximadamente 150 por programa, se le agregaron imágenes alusivas al tema, sonidos y/o videos para reforzar el tema o subtema en cuestión. A éstos se les diseñó por lo menos dos actividades diferentes y se les pidió a los alumnos que trabajen en equipo y conforme van terminando cada juego, hagan captura de pantalla como imagen la cual pasan a Word o PDF con la opinión de cada juego y un resumen del mismo que envían al correo del grupo para su revisión y retroalimentación.

Un panorama general de las actividades se muestra en la captura de pantalla del índice de la unidad 1 “Elementos químicos en los dispositivos móviles: una relación innovadora” del nuevo programa de química III, que contiene el instructivo, la bienvenida, los contenidos de la unidad, el nombre del tema, del subtema y la actividad lúdica empleada. Esto se repite para cada una de las tres unidades en ambos programas.

<p>INSTRUCTIVO DE MANEJO JCLIC</p> <p>Q3. U1 Bienvenida. Pantalla de información</p> <p>Programa de Química III Unidad 1 Elementos químicos en los dispositivos móviles: una relación innovadora</p> <p>Q3. U1. Primavera silenciosa. Texto: ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.1 Minerales en dispositivos móviles. Actividad de identificación</p> <p>Q3. U1.1 Minerales y dispositivos móviles. Rompecabezas de intercambio</p> <p>Q3. U1.1.a El consumismo desmedido de dispositivos móviles: obsolescencia programada. Texto: ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.1.b Elementos de los dispositivos móviles. Rompecabezas doble</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales en dispositivos móviles. Memoria</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales en dispositivos móviles. Rompecabezas de intercambio</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales en la Rep. mexicana. Pantalla de información</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales en los dispositivos electrónicos. Act. de identificación</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales en los dispositivos móviles. Pantalla de información</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales. Pantalla de información 1ra parte</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales. Pantalla de información, instructivo</p> <p>Q3. U1.1.b Minerales. Texto: ordenar elementos 2da parte</p> <p>Q3. U1.1.b Minería en México. Texto: ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.1.b y c Minerales de móviles y sus problemas (2da parte). Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.1.b y c Minerales. Crucigrama</p> <p>Q3. U1.1.b y c Minerales de móviles y problemas (1ra parte). Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.1.c El precio ambiental. Identifica</p> <p>Q3. U1.1.c El precio social de la extracción de los minerales ... Texto: ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.2.a Características de la química. Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.2.a Propósitos de la Química. Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.2.a Química un poco de historia. Texto: ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.2.a Uso de modelos. Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.2.b Clasificación de la materia: elementos y compuestos. Memoria</p> <p>Q3. U1.2.b Minerales. Compuestos (óxidos metálicos). Relación compleja</p> <p>Q3. U1.2.b Mezclas (métodos de separación). Asociación simple</p> <p>Q3. U1.2.b (satélite usos del SI). Rompecabezas de intercambio</p> <p>Q3. U1.2.b Clasificación de la materia, mezclas. Memoria</p> <p>Q3. U1.2.b Clasificación de la materia. Crucigrama</p> <p>Q3. U1.2.b Composición de la materia: átomos y moléculas, partículas subatómicas. Crucigrama</p> <p>Q3. U1.2.b Electronegatividad y tipo de enlace. Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.2.b Mezclas (métodos de separación). Respuesta escrita</p> <p>Q3. U1.2.b Partículas subatómicas e isótopos. Crucigrama</p> <p>Q3. U1.2.b y 1.2.c Partículas subatómicas. Crucigrama</p> <p>Q3. U1.2.c Familias químicas y valencias. Rompecabezas doble</p> <p>Q3. U1.2.c Familias químicas: relacionar los elementos con su número de valencia. Rompecabezas doble</p> <p>Q3. U1.2.c Metales, semimetales, no metales. Rompecabezas doble</p>	<p>Q3. U1.2.c Metales. Identifica</p> <p>Q3. U1.2.c Electronegatividad y tabla periódica. Asociación simple</p> <p>Q3. U1.2.c Elementos químicos y tabla periódica. Memoria</p> <p>Q3. U1.2.c Elementos tóxicos. Identifica</p> <p>Q3. U1.2.c Familias químicas. Asociación simple</p> <p>Q3. U1.2.c Familias químicas. Identifica</p> <p>Q3. U1.2.c Prop. físicas y químicas de metales. Sopa de letras</p> <p>Q3. U1.2.c Tabla periódica. Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.2.c Tabla periódica. Identifica</p> <p>Q3. U1.2.c Tabla periódica. Memoria</p> <p>Q3. U1.2.c Ubicación de los elementos en la tabla periódica. Rompecabezas de intercambio</p> <p>Q3. U1.2.c Ubicación en la tabla periódica. Rompecabezas doble</p> <p>Q3. U1.2.d Configuraciones electrónicas, familias químicas. Asociación simple</p> <p>Q3. U1.2.d Configuraciones electrónicas. Rompecabezas de intercambio</p> <p>Q3. U1.2.d Configuraciones electrónicas. Rompecabezas doble</p> <p>Q3. U1.2.d Configuraciones electrónicas. Texto ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.2.d Metales del bloque d. Identifica</p> <p>Q3. U1.2.d Niveles de energía electrónica. Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.2.d Teoría atómica de Bohr. Panel de identificación</p> <p>Q3. U1.2.d Teoría de Bohr. Act. de identificación</p> <p>Q3. U1.2.d Teoría atómica de Bohr. Act. de identificación</p> <p>Q3. U1.2.e Metales (propiedades). Panel de exploración</p> <p>Q3. U1.2.e Metales (propiedades). Sopa de letras</p> <p>Q3. U1.2.e Prop. físicas y sus cambios, prop. químicas y sus cambios. Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.2.e Propiedades de metales, semimetales y no metales. Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.3 Recycling. Pantalla de información (en inglés)</p> <p>Q3. U1.3 Desecho de los dispositivos móviles: ¿qué pasa después de tirarlos? Rompecabezas</p> <p>Q3. U1.3 Reciclaje de dispositivos móviles. Texto ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.3 Reciclaje del móvil. Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.3.a Impacto ambiental de los dispositivos móviles. Texto ordenar elementos</p> <p>Q3. U1.3.a Impacto ambiental de los dispositivos móviles. Texto ordenar palabras</p> <p>Q3. U1.3.b Reutilización, reciclado y reducción. Pantalla de información</p> <p>Q3. U1.3.b Reutilización, reciclado y reducción. Rompecabezas de intercambio</p>
--	--

Una de las ventajas de JCLic es que es una herramienta que no requiere de internet y que los alumnos pueden realizar los juegos desde su casa. A continuación se presentan algunos ejemplos de capturas de pantalla de la unidad 3 del programa de química IV, área 2 que los alumnos suben al correo del maestro.



Desarrollo

En el aula de cómputo se les explicó a los tres grupos en qué consistían las actividades lúdicas, cómo se leía cada pantalla y cómo realizarían los juegos y su envío. En ese momento y en forma grupal realizaron varios juegos para que no quedaran dudas. El 99% de los grupos contó con computadora en casa por lo que les gustó la idea de llevarse las actividades lúdicas como trabajo extraclase. Al término de cada unidad, los alumnos enviaron al correo las capturas de pantalla de cada uno de los juegos que hicieron en archivo Word

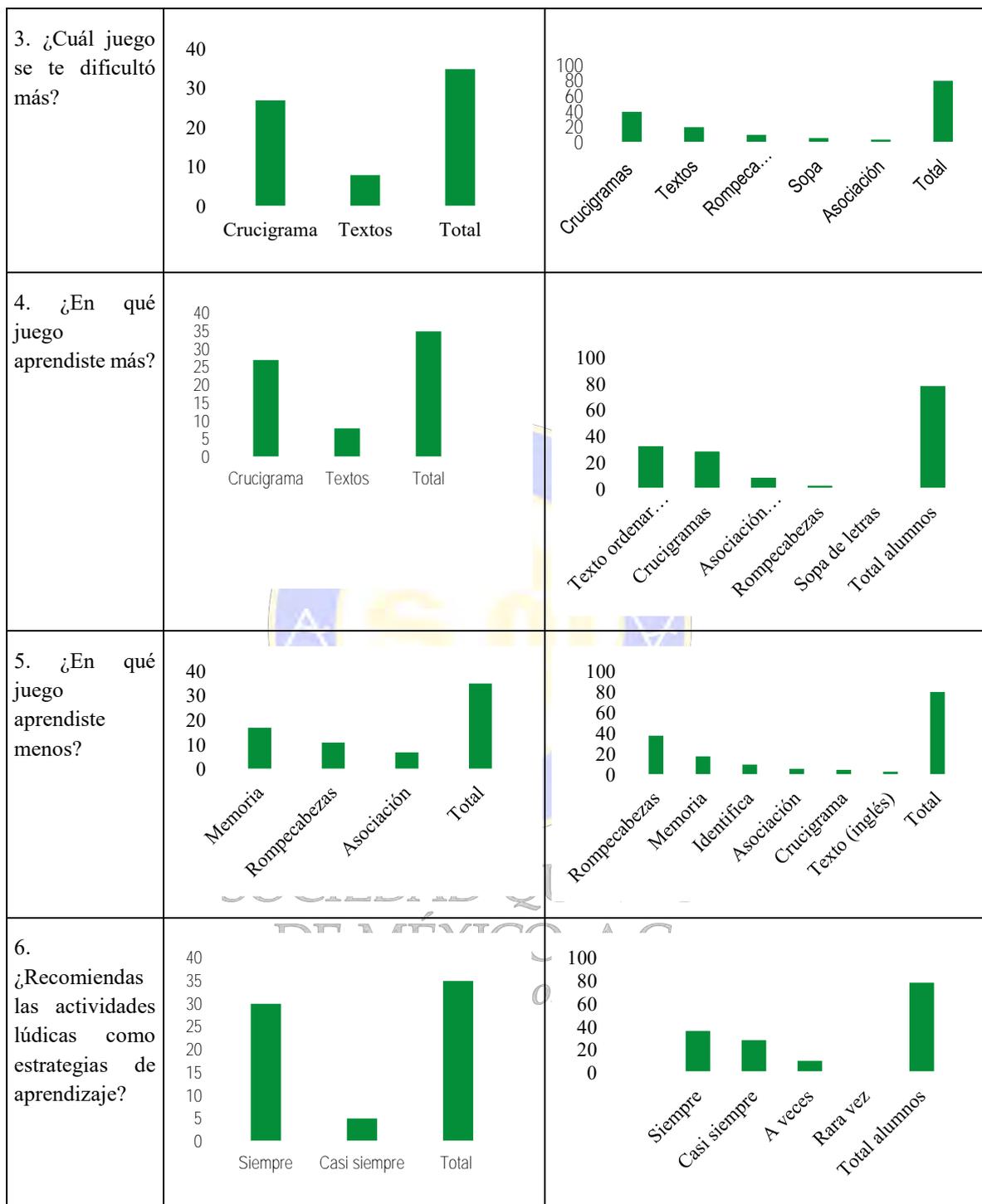
o PDF y una explicación del contenido de la actividad y opinión del juego así como del video o lectura que se le anexa. Al término de cada unidad se dio una calificación que se promedió con los exámenes, lecturas y prácticas.

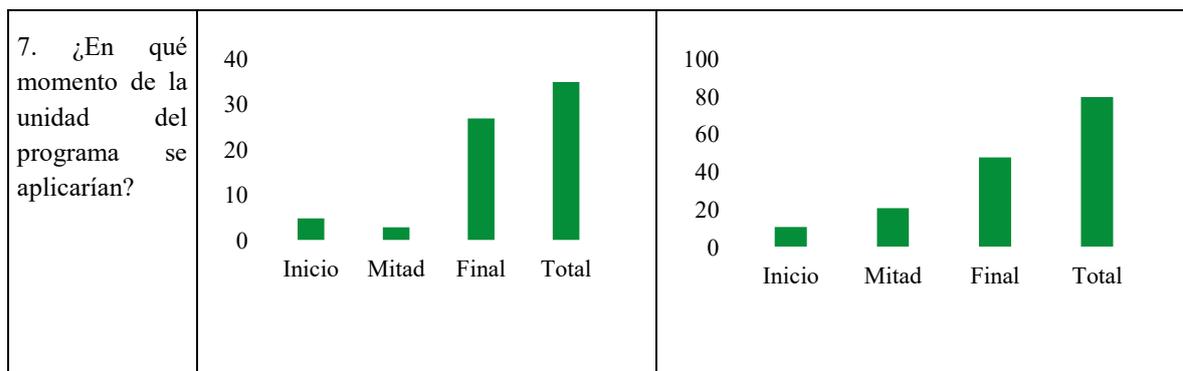
A continuación se presenta un ejemplo del envío del archivo que incluye imagen y texto con una explicación del contenido que hizo cada alumno.

	<p>Me interesó investigar la importancia de los lípidos en nuestra dieta: Se recomienda que las grasas de la dieta aporten entre un 20 y un 30 % de las necesidades energéticas diarias. Pero nuestro organismo no hace el mismo uso de los diferentes tipos de grasa, por lo que este 30 % deberá estar compuesto por un 10 % de grasas saturadas (grasa de origen animal), un 5 % de grasas insaturadas (aceite de oliva) y un 5 % de grasas poliinsaturadas (aceites de semillas y frutos secos). Además, hay ciertos lípidos que se consideran esenciales para el organismo, como el ácido linoleico o el linolénico</p>
--	--

Al finalizar el curso se realizó la encuesta con siete preguntas que contestaron 35 alumnos del grupo 654 y 80 de los grupos 552 y 553.

Pregunta	Grupo 654 (Química IV, área 2)	Grupos 552 y 553(Química III)
1. ¿Te gustó resolver las actividades lúdicas en JClíc?		
2. ¿Cuál juego se te facilitó más?		





Discusión y conclusiones

El trabajo realizado por los alumnos de ambos programas de química, respondió a tres de los cuatro ejes transversales solicitados en los nuevos programas: 1. Aprendizaje y construcción de conocimientos con TIC se dio en todas las actividades lúdicas, especialmente en los crucigramas, asociación simple, actividades de identificación y de exploración. 2. La lectura se realizó en todos los juegos especialmente al leer el instructivo de cada actividad y las pantallas de información. 3. La escritura en español se vio en las respuestas escritas, en el texto ordenar elementos en español y texto ordenar elementos en inglés. La investigación se realizó principalmente en los crucigramas. Se concluye que las actividades lúdicas son una herramienta útil que pone en práctica los ejes transversales.

Durante todo el ciclo escolar, los alumnos, enviaron captura de pantalla de los 300 juegos de las tres unidades que conforman cada programa de estudio, con sus respectivos comentarios y opiniones. Estas actividades fueron del agrado de todos los alumnos porque aprendieron o repasaron los temas del programa de una manera relajada; además les ayudó a subir el promedio en las tres calificaciones parciales.

En la encuesta realizada al final del curso se encontró que el 100% de los alumnos contestó que les gustó realizar las actividades lúdicas en ambos programas de estudios (pregunta 1). Con respecto a las siguientes preguntas, sin importar el grado, las respuestas significativas fueron similares: el rompecabezas y el texto de acomodar palabras fueron más fáciles de realizar (pregunta 2), solo se diferenciaron para el 654 la memoria y para los grupos 552 y 553 las asociaciones simples; sin embargo, la mayoría contestó que con los rompecabezas, la memoria y asociación simple aprendieron menos (pregunta 5) y para los de quinto la actividad de identificación en menor medida. Por lo que se concluye que la mayoría de los alumnos relacionaron la facilidad para la realización del juego con el menor aprendizaje porque seguramente les interesó más el reto de hacer el juego que concentrarse en la información o reto mostrado.

En cambio, los crucigramas fueron los más difíciles de contestar, pero aprendieron más porque tuvieron que buscar el concepto y escribirlo correctamente (preguntas 3 y 4 para ambos programas de química). La única actividad que resultó fácil de realizar y aprender fue el texto donde ordenan palabras, debido a que requiere de mayor concentración, tienen que realizar varias lecturas hasta lograr acomodar las palabras de acuerdo a sus conocimientos y a la sintaxis.

La mayoría de los alumnos de quinto y sexto recomiendan hacer uso de los juegos siempre o casi siempre (pregunta 6) como herramienta de aprendizaje, aunque en menor medida los de quinto escogieron a veces. Para la pregunta 7 relacionada con el momento de llevar a cabo los juegos, los alumnos de sexto prefieren al final de la unidad y los grupos de quinto al final y en menor medida en el transcurso de la unidad.

La única diferencia entre los alumnos de quinto y sexto es que los primeros escogieron más opciones de juegos para las preguntas 3, 4, 5 y 6 pero no fueron significativas.

Referencias bibliográficas

Busquets Francesc. (2004) *Actividades de demostración de JClíc*. Área Tic -Departament d'Educació, Recuperado 15 de abril de 2018 de http://clíc.xtec.cat/db/act_es.jsp?id=2740

Jurado Cuellar, S. (2015) *Plan de Desarrollo Institucional 2014-2018*. http://www.dgenp.unam.mx/direccgral/directora/plan_desarrollo_ENP_2014_2018.pdf

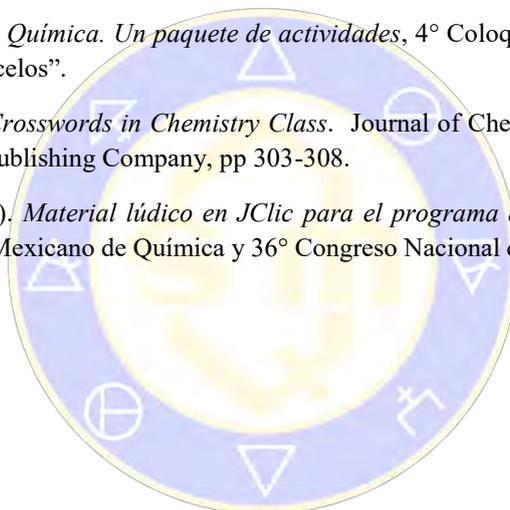
ENP-UNAM. Planes y Programas actualizados (2017) Recuperado [22/04/2010] de <http://dgenp.unam.mx/planesdeestudio/quinto-2017.html>

Montiel Montoya, A. (2013) *JClíc en el salón de clases* en Memoria del 48° Congreso de Química y 32° Congreso Nacional de Educación Química, México, 2013

Montiel, A. (2013). *JClíc en Química. Un paquete de actividades*, 4° Coloquio “Educación en Ciencias y TIC”. Prepa 5 “José Vasconcelos”.

Montiel, A. (2015). *JClíc Crosswords in Chemistry Class*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering. Vol 9, Núm 4, April 2015, David Publishing Company, pp 303-308.

Montiel Montoya, A. (2017). *Material lúdico en JClíc para el programa de Química III de la ENP* en Memoria del 52° Congreso Mexicano de Química y 36° Congreso Nacional de Educación Química, pp 23-26



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Recurso educativo en formato digital para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del equilibrio químico ácido-base en estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área Química

Marina Lucía Morales Galicia, Julio César Botello Pozos, Sonia Rincón Arce y Ana Karen Ramírez Barraza

Departamento Ciencias Químicas. Sección Ciencia Básica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM). Av. Primero de Mayo S/N, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54740. Teléfono 56232008, e-mail: mmoralesg40@hotmail.com

Resumen

Se realiza, en este trabajo, el desarrollo de material educativo en formato digital sobre el tema del equilibrio ácido-base, con información fiable, de fácil comprensión, con un lenguaje sencillo y de empleo simple para el estudiante de los primeros semestres de licenciaturas del área química. El propósito de este material es que tanto el educando como el profesor cuenten con un recurso que contenga información confiable y acorde al nivel educativo; que pueda ser revisado empleando las TIC, a través de dispositivos personales y que además le permitan la portabilidad de la información para su consulta en el momento que así lo requiera, acorde a las formas de consulta y de adquisición de la información más empleadas actualmente. Todo lo anterior con el propósito de ayudar y reforzar el aprendizaje del tema equilibrio ácido-base.

Introducción

Un tema que está contemplado en la mayoría de los programas de licenciaturas del área Química es el estudio del equilibrio químico ácido-base, ello se debe a la importancia de este tipo de sistemas tanto en el ámbito industrial y de investigación como en el de la vida cotidiana. En particular en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FESC), éste se revisa en las materias de Laboratorio de Ciencia Básica II (LCB-II), la que se imparte en segundo semestre buscando desarrollar en el alumno conocimientos y habilidades teórico-experimentales que le permitan sentar las bases necesarias para su desarrollo académico en materias posteriores de su formación profesional. Sin embargo, en ocasiones el proceso de enseñanza del tema y desarrollo de las actividades experimentales presentan dificultades ya que los estudiantes tienen deficiencias en las bases académicas principalmente en las áreas físico-matemático y de química, además de carencia para la comprensión del lenguaje químico-matemático, aunado a literatura de consulta que emplea un lenguaje técnico elevado para un estudiante de segundo semestre y que en ocasiones no contiene la información suficiente o bien, específicamente, la requerida por la asignatura o se encuentra dispersa en diferentes títulos.

Este trabajo presenta el desarrollo de material de apoyo en formato digital con información fiable, de fácil comprensión, con un lenguaje sencillo para el estudiante, abarcando los tópicos de ácido-base considerados en el curso de LCB-II, con el apoyo de imágenes que facilitarán de manera visual el aprendizaje en el alumno para fortalecer la asimilación de la información, además de ser de fácil acceso con ayuda de las TIC.

Desarrollo

En la actualidad es imposible pensar una vida sin tecnología, sin una computadora, internet y sus servicios o algún tipo de dispositivo tecnológico digital, que facilite el trabajo, tareas, relaciones personales y diversas actividades. Las tecnologías de la información y la comunicación están presentes en casi todas las actividades que realizamos en la vida y la han transformado.

Considerando lo anterior, el recurso educativo que se desarrolló en este trabajo busca ser una ayuda académica para los alumnos y profesores en los procesos de enseñanza y aprendizaje sobre el tema de

equilibrio ácido-base en el LCB II, proporcionando información concreta, así como ejemplos para facilitar el aprendizaje de los conocimientos teóricos para que en la etapa experimental se tenga una mejor comprensión de los conceptos, todo ello en un formato digital que le permita su consulta mediante el empleo de las TIC.

Las etapas seguidas para el desarrollo del recurso educativo fueron:

- ✓ Revisión de contenidos: selección y síntesis de la información.
- ✓ Diseño y desarrollo del recurso educativo

Los contenidos son los que se establecen en el programa de la asignatura de LCB II impartida en la FESC, la información a incluir tomó en cuenta fuentes bibliográficas, hemerográficas y electrónicas adecuados para nivel licenciatura y se consideró la experiencia de docentes en el área.

Para el diseño y elaboración del recurso educativo se tomó en consideración el desarrollo de presentaciones a manera de capítulos, abarcando cada una de ellas un tema de manera concreta y de forma sintética, en un lenguaje sencillo y amigable para el estudiante, con la inserción de imágenes y ejemplos para facilitar la comprensión visual del tema. Los temas que se tratan en el material son:

- (9) Generalidades y características de los ácidos y las bases.
- (10) Teorías principales ácido-base.
- (11) Propiedades ácido base del agua.
- (12) pH, abordando qué es y la escala de pH.
- (13) Fuerza relativa de ácidos y bases.
- (14) Formas de medir el pH
- (15) Valoraciones ácido-base
 - a. Ácido fuerte-base fuerte
 - b. Base fuerte-ácido fuerte
 - c. Ácido débil-ácido fuerte
 - d. Base débil-ácido fuerte
- (16) Material de laboratorio para realizar valoraciones ácido-base.

La información se expone de manera concreta y en un lenguaje sencillo sin perder el rigor químico, con la finalidad de propiciar la comprensión por parte del alumno.

Con el propósito de facilitar la revisión del material se seccionó por temas y se presenta un índice que por medio de hipervínculos facilita acceder a la información de interés de manera directa, buscando darle la estructura de un “libro” digital por medio del cual el estudiante o docente que le consulte pueda dirigirse al tema de interés sin la necesidad de revisar todo el recurso (figura 1).

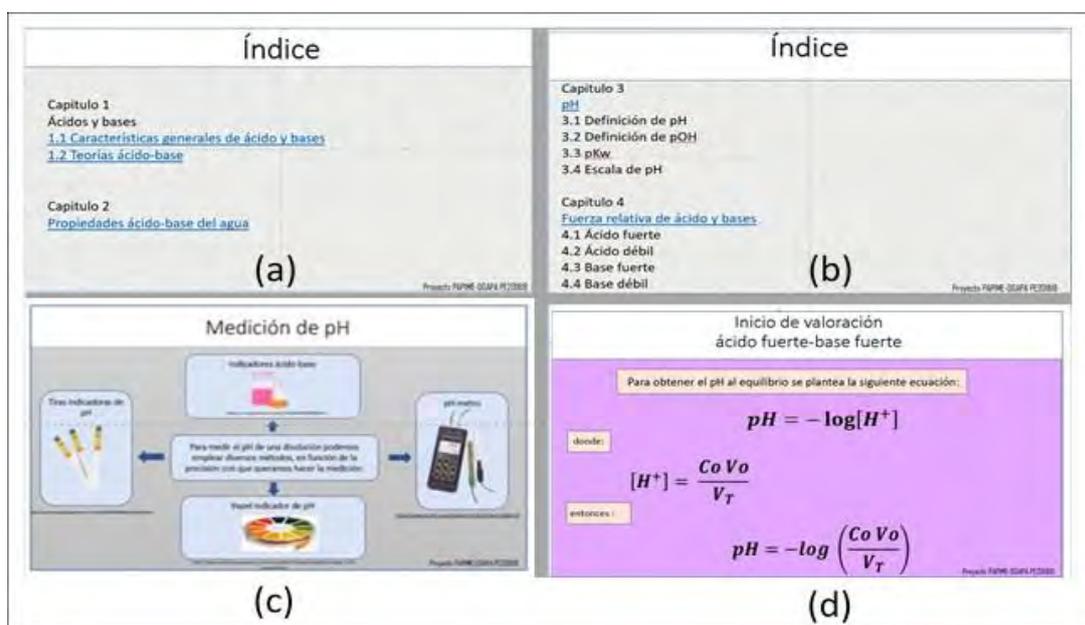


Figura 1. Recurso educativo para el reforzamiento de la enseñanza y aprendizaje del tema equilibrio ácido-base para estudiantes de los primeros semestres de licenciaturas en el área química. (a) y (b) ejemplo del índice del material; (c) y (d) ejemplos de diapositivas del material.

Otra característica del material elaborado es que contiene vínculos a páginas electrónicas que permiten profundizar sobre la información revisada e incluso acceder a un simulador para la visualización de procesos relacionados con el tema

Conclusiones

Con el desarrollo de este recurso educativo se cuenta con un material en formato digital sobre el tema ácido-base, para la materia de LCB II impartida en la FESC, con información confiable, en un lenguaje sencillo para facilitar la comprensión de los temas por el estudiante, y empleando el apoyo de imágenes para facilitar de manera visual el aprendizaje en el alumno y fortalecer la asimilación de la información.

Las características de formato permiten que pueda ser consultado en cualquier momento y desde cualquier lugar por los estudiantes por medio de un dispositivo electrónico personal.

Se agradece el apoyo otorgado por el programa *UNAM DGAPA-PAPIME con clave PE201818*

Referencias

Arista, H. J. (2014). Tecnologías de la información y la comunicación (TIC) aplicadas a la docencia. Logos *Boletín científico de la escuela preparatoria No. 2*. Vol. 1. Universidad Nacional Autónoma del Estado de Hidalgo.

UNESCO (2013). Aplicación de las tecnologías de la información y comunicación al desarrollo de una educación relevante. Recuperado de: <http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/FIELD/Santiago/images/ticsesp.pdf>

Estudio de los estilos de aprendizaje en estudiantes universitarios de acuerdo al modo de procesar la información: Caso estudiantes de Química

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 4. Carretera Cuautitlán -Teoloyucan Km. 2.5, Col. San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54714.

Correo Electrónico:margaritafloresz@hotmail.com

Resumen

La influencia de los Estilos de Aprendizaje (EA) en el desarrollo de la autonomía en la formación de los estudiantes universitarios, es una temática poco estudiada en la actualidad. Ante lo cual, el presente estudio busca conocer los EA de los estudiantes de tres carreras de Química, a partir de identificar cómo trabajan o procesan la información que reciben durante su educación, por medio del “Test de Estilos de Aprendizaje de Kolb”. Se encontró diferencia en los estilos de aprendizaje por carrera, predominado los estilos *Acomodador* y *Divergente*.

Introducción

Un elemento básico en la adquisición de conocimientos, corresponde a la vía por donde el estudiante capta y desarrolla el proceso de razonamiento, reflexión e interpretación de los mismos, así como también por donde se trasmite la información que ha de procesar para constituir la construcción y obtención de los conocimientos. De acuerdo a Alonso y Gallego (1994 citado por Aragón y Jiménez, 2009) los estilos de aprendizaje, son las distintas maneras de cómo un individuo puede aprender, es decir, “los rasgos cognitivos, afectivos y fisiológicos que sirven como indicadores de cómo los alumnos perciben interacciones y responden a sus ambientes de aprendizaje” (p.7).

De ahí, que el proceso de aprendizaje esta mediado por una diversidad de factores que intervienen en mayor o menor medida en cada uno de los estudiantes, primordialmente, se diferencian porque existen diversas formas de cómo recopilan, comprenden y organizan la información, así como también por la diferente manera de percibir, sistematiza y asimilar el conocimiento, situación debida en parte a las vivencias en las que cada uno construye sus conocimientos, es decir, su estilo de aprendizaje.

Se han desarrollado distintos modelos y teorías sobre estilos de aprendizaje, los cuales ofrecen un marco conceptual que permiten entender la forma de cómo los alumnos aprenden y su comportamiento en el aula, tal es el caso del modelo de Kolb (1984), siendo este uno de los más empleados en el nivel universitario para conocer los estilos de aprendizaje de los estudiantes. Este modelo, “considera que cada sujeto enfoca el aprendizaje en una forma peculiar, producto de la herencia, las experiencias anteriores y las exigencias actuales del ambiente en el que se mueve” (Pantoja, Duque y Correa, 2013:88 citado en Cazau, 2004), también señala que para aprender algo, debemos trabajar o procesar la información que recibimos.

Kolb definió cuatro EA y los denominó: *Convergente*, su punto fuerte reside en la aplicación práctica de las ideas; *Divergente*, se caracteriza por su capacidad imaginativa; *Asimilador*, posee razonamiento inductivo y capacidad para crear modelos teóricos y *Acomodador*, se identifica por hacer cosas, llevar a cabo proyectos y experimentos e involucrarse en experiencias nuevas (Alonso, 1994).

Ante la problemática de cómo se puede mejorar el aprendizaje de los estudiantes de química, se desarrolló el presente estudio, cuyo interés es determinar la predominancia de estilo de aprendizaje que poseen los estudiantes desde la perspectiva del modo como procesan la información y de esta manera buscar hacerlos conscientes de lo que pueden hacer para aprender de manera significativa y con ello mejorar su desempeño académico, haciendo uso de estrategias acordes a su estilo de aprendizaje.

De donde surge la interrogante relacionada a ¿Cuáles son las preferencias que presentan los estudiantes de Química, Química Industrial e Ingeniería Química, en sus estilos de aprendizaje?.

Objetivo

Determinar el estilo de aprendizaje que presentan los estudiantes de las carreras de Química, Química Industrial e Ingeniería Química de la FES Cuautitlán y sugerir las mejores estrategias de aprendizaje para los alumnos y con ello favorecer la adquisición de conocimientos.

Metodología

Se llevó a cabo un estudio de naturaleza cuantitativa, cualitativa, de tipo descriptivo transversal. La muestra seleccionada fue aleatoria por conglomerados de 307 alumnos, con un nivel de confianza de 95%, con un error muestral del 5% y una varianza 0.5, durante los ciclos 2017-2 y 2018-1, abarcando estudiantes de todos los semestres. La distribución de alumnos de acuerdo a las carreras en estudio fue de 122, 71 y 114 estudiantes respectivamente para Química, Química Industrial e Ingeniería Química.

La herramienta para la recolección de datos fue el “Test de Estilos de Aprendizaje de Kolb”, instrumento conformado con 36 ítems que valoran cuatro estilos de aprendizaje: convergente, divergente, asimilador y acomodador. El procedimiento comprendió: a) la aplicación del instrumento, b) el registro de los estilos de aprendizaje por carrera, c) el procesamiento y análisis de datos. Este último se realizó mediante el uso del programa Excel 2013 y el programa Estadístico IBM SPSS.

Resultados

Distribución de los Estilos de Aprendizaje. Se analizaron las respuestas del Test de Estilos de Aprendizaje de Kolb de una muestra probabilística de 307 estudiantes. La edad promedio de la muestra fue de 20 años, el 44% fueron del sexo femenino.

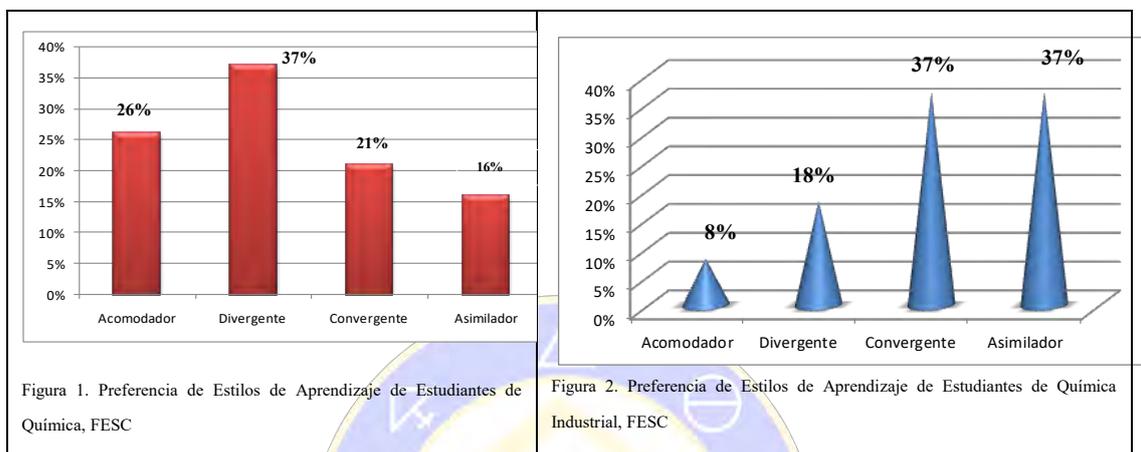
La distribución de los estilos de aprendizaje se puede observar en la tabla 1, donde se evidencia que la mayoría de los estudiantes de la población estudiada poseen un estilo de aprendizaje de tipo *Acomodador* o *Divergente* (54%) y en menor proporción muestran un estilo *Asimilador* o *Convergente* (46%).

Tabla 1. Distribución estilos de aprendizaje en estudiantes de Química, Química Industrial e Ingeniería Química, FES Cuautitlán

Variable	Categorías	Frecuencia	Porcentaje
Estilos de Aprendizaje	Acomodador	84	27
	Divergente	82	27
	Convergente	65	21
	Asimilador	76	25
Total	-----	307	

Distribución de los Estilos de Aprendizaje por carrera. Se destaca que la predominancia en los estudiantes de la carrera de Química fue del tipo *Divergente* con una representatividad del 37%, el estilo de menor cuantía recayó en el *Asimilador* con 16% (figura 1).

Los estudiantes de la Licenciatura de Química Industrial, presentaron un cambio completo sobre el estilo de aprendizaje predominante con respecto a los estudiantes de Química e Ingeniería Química, sobresaliendo los estilos *Convergente* y *Asimilador*, abarcando al 74% de los estudiantes, secundado por el *estilo Divergente* (18%) y este a su vez por el *estilo Acomodador* (8%). (figura 2).



La mayoría de los alumnos de Ingeniería Química, mantienen un *Estilo de Aprendizaje Acomodador* con un porcentaje de 40%, el de menor presencia fue el *Convergente* con una cobertura del 12% de estudiantes (figura 3).

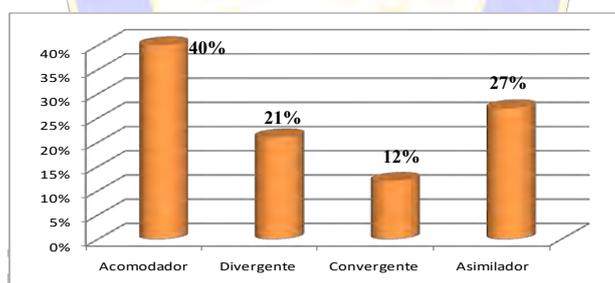


Figura 3. Preferencia de Estilos de Aprendizaje de Estudiantes de Ingeniería Química, FESC

Discusión

En el conjunto de estudiantes valorados, la mayoría aprende a través de la experiencia concreta y la experimentación activa y se identifican con un estilo de aprendizaje *Acomodador*, caracterizándose porque les gusta probar ideas, teorías y técnicas nuevas, se caracterizan por ser prácticos, apegados a la realidad, les gusta tomar decisiones y resolver problemas. Se les llama “acomodador” porque se destacan en situaciones donde hay que adaptarse a circunstancias inmediatas y específicas.

Las estrategias metodológicas con las que logran un mejor aprendizaje son: la realización de trabajos grupales, lecturas cortas, discusión socializada, elaboración de composiciones sobre temas puntuales, el uso de gráficos ilustrativos sobre los contenidos en estudio y el uso de experiencias sobre ensayo y error. Este estilo de aprendizaje predominó en la población estudiada de las tres carreras, pero también lo presentaron preferentemente los estudiantes de Ingeniería Química.

El grupo de estudiantes que se caracterizan por aprender a través de experimentación activa (acciones concretas) y observación reflexiva, tienen un estilo de aprendizaje *Divergente*, este tipo de estudiantes

aprenden bien cuando están en situaciones que exigen producción de ideas (como en la “lluvia de ideas”), así también tienden a considerar situaciones concretas desde muchas perspectivas. Las estrategias metodológicas que prefieren son ejercicios de simulación, proponer nuevos enfoques para resolver problemas, predecir resultados, realizar experimentos, construir mapas conceptuales y el uso de rompecabezas, entre otros. Este estilo prevaleció en estudiantes de la Licenciatura de Química.

Los estudiantes de Química Industrial, demostraron colectivamente un predominio de conceptualización abstracta y experimentación activa, es decir, poseen un estilo de aprendizaje *Convergente*, estos estudiantes tienen la predilección por la puesta en práctica de los conocimientos en situaciones nuevas, se desempeñan mejor en las pruebas que requieren una sola respuesta o solución concreta para una pregunta o problema. Sus conocimientos están organizados de manera que pueden resolver problemas usando razonamiento hipotético deductivo. Las estrategias metodológicas que prefieren son actividades manuales, desarrollo de proyectos, resolución de problemas prácticos y demostraciones prácticas, elaboración de gráficos, mapas y ejercicios de memorización, principalmente.

En cambio los estudiantes con dominancia del *Estilo de Aprendizaje Asimilador*, prevaleciendo en este tipo de estudiantes la observación reflexiva y conceptualización abstracta, es decir, su capacidad está en crear modelos teóricos, tienen un razonamiento inductivo y son capaces de juntar observaciones dispares en una explicación integral. Tienen preferencia por lo teórico sobre lo práctico. Las estrategias metodológicas que prefieren, son utilizar informes escritos, investigaciones sobre los temas de estudio, tomar apuntes, participar en debates, asistir a conferencias, lectura de textos, entre otros. Este estilo se presentó con cierta predominancia en Químicos industriales e Ingenieros químicos

Conclusiones:

Se logró conocer las tendencias que presentan los estudiantes respecto a su estilo de aprendizaje de acuerdo a la carrera que cursan, para los químicos es preferentemente el estilo Divergente, para los químicos industriales predominan el *Convergente* y *Asimilador*, para los ingenieros químicos el estilo *Acomodador*, es decir, se presentaron los cuatro estilos de aprendizaje que propone Kolb.

Esta situación requiere que el docente promueva un esquema pedagógico integrador centrado en los estilos de aprendizaje de los estudiantes de acuerdo a la carrera donde imparte su docencia y del estudiante elegir la estrategia que mejor se adapte a su estilo de Aprendizaje.

Ante lo cual, se sugiere emplear estrategias de aprendizaje como: Juego de Roles, Método de Proyectos, Elaboración mapas conceptuales, Uso de Blog, Wikis y Google Docs, ya que todas éstas estrategias favorecen el aprendizaje de los cuatro EA y con ello se garantiza, la adquisición de conocimientos de parte del estudiante, se favorece la enseñanza de parte del docente y se abarca a la población de estudiantes de las tres carreras en estudio.

Referencias:

Alonso, Catalina; Gallego D., y Honey, Peter (1994): Los Estilos de Aprendizaje: Procedimientos de diagnóstico y mejora. Bilbao: Ediciones Mensajero.

Aragón García M y Jiménez Galán Y.I (2009 Julio-Diciembre). Diagnóstico de los estilos de aprendizaje en estudiantes: Estrategia docente para elevar la calidad educativa. Revista de Investigación Educativa No. 9 Julio-Diciembre 2009.1-21.

Cazau, P. (2004). Estilos de aprendizaje: Generalidades. Recuperado de: http://pcazau.galeon.com/guia_esti01.htm

García Cué JL; Sánchez Q. Concepción; Jiménez Velázquez Mercedes Aurelia y José Carlos Montalbán García. (2012). Estilos de Aprendizaje y Estrategias de Aprendizaje: un estudio en discentes de postgrado. Revista Estilos de Aprendizaje, N0. 10, Vol 10, octubre de 2012. pp: 1-17.

Kolb, D. Experimental Learning: Experience as the Source of Learning and Development. Eaglewoodn Cliffs, NJ: Prentice-Hall Inc. 1984.

Pantoja, M; Duque, L y Correa, J. (2013). Modelos de estilos de aprendizaje: una actualización para su revisión y análisis. Revista Colombiana de Educación, No. 64. Primer semestre de 2013, Bogotá, Colombia.

Recuperda en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rcde/n64/n64a04.pdf>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Una propuesta didáctica para un curso de química en educación superior

Nelly Ahuacatitan Rodríguez¹, Juan Marcos Esparza Schulz²

1. Coordinación Divisional de docencia y atención a alumnos. 2. Departamento de química, Fisicoquímica de superficies.

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco, No. 186, Col.

Vicentina C.P. 09340, Iztapalapa, Cd. Mx. Correos electrónicos: nelly210176@gmail.com;

esparza.marcos68@gmail.com

Resumen

Este trabajo surge de la reflexión docente por mejorar el proceso de aprendizaje presencial en la materia de transformaciones químicas del tronco general de algunas licenciaturas que se imparten en de la división de ciencias básicas e ingeniería de la UAM Iztapalapa. En la búsqueda por mejorar la docencia, la planeación didáctica es un pilar clave para dar inicio a un diseño pedagógico sustentado en principios constructivistas. En este sentido, es que se propone el diseño de un curso donde los estudiantes asuman la responsabilidad de su aprendizaje a partir de elementos de la teoría constructivista y la teoría por competencias. Uno de los mayores retos es conseguir que el aprendizaje adquirido durante el curso se refleje en el aumento de los índices de aprobación. Se presenta el análisis pedagógico que fundamenta el plan didáctico, así como algunos ejemplos del mismo.

Antecedentes

La educación superior tiene ante sí retos complejos hoy por hoy. Muchas Instituciones de Educación Superior (IES) basan sus modelos educativos en metodologías de enseñanza-aprendizaje tradicionales (Bernheim, 2008), que favorecen la adquisición de contenidos teóricos disociados de la práctica profesional (Zabala & Laia., 2008). En este sentido, un cambio de paradigma de modelos centrados en la enseñanza a modelos educativos centrados en el aprendizaje del estudiante, es un reto urgente que las IES deben atender.

En este trabajo presentamos una propuesta para mejorar la práctica educativa de la asignatura de Transformaciones Químicas (TQ), que forma parte de la etapa de formación básica de varias licenciaturas que ofrece la División de Ciencias Básicas e Ingeniería (DCBI) de la Unidad Iztapalapa de la UAM. El índice de aprobación promedio de los estudiantes oscila entre el 65 y el 70%, y suponemos que factores como la duración del trimestre (66 horas de clase en 11 semanas), la extensión y complejidad de los contenidos temáticos, las estrategias de enseñanza-aprendizaje usadas por los profesores, los escasos conocimientos previos de los estudiantes, así como actitudes negativas ante el aprendizaje de su parte, entre otros, son factores que influyen en los resultados académicos.

Ante esta situación, se formó un equipo de trabajo multidisciplinario integrado por un profesor experto en la materia y una pedagoga con la finalidad de elaborar una propuesta integral donde los estudiantes se interesen de manera genuina en lo que aprenden. Para iniciar, se analizó el programa de estudios de la asignatura de TQ bajo la reflexión ¿cómo aprenden los estudiantes? y ¿cómo enseñarles? para conseguir el aprendizaje significativo de los datos, los conceptos y los procedimientos relacionados a los temas del curso, cubriendo el temario completo en el tiempo limitado del periodo lectivo (un trimestre).

Fundamento teórico

La planeación didáctica de la uea de Transformaciones Químicas, además de incluir la perspectiva constructivista, también observa puntos de encuentro con la perspectiva por competencias; específicamente en la identificación de los tipos de contenidos y la metodología de aprendizaje, y evaluación de los mismos.

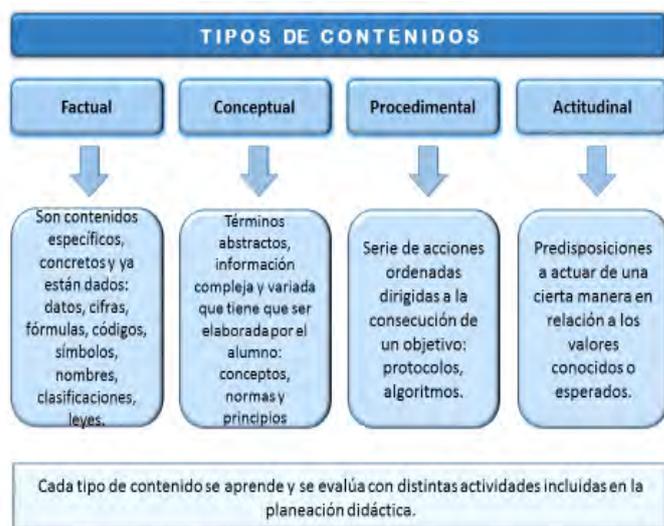


Figura 1. Tipos de contenido y su definición. Adaptado de: Tipos de contenidos. Antony Zavala, Cuadernos de Avance, Cursos SEP, 2012.

Esta decisión responde al hecho de que la propuesta metodológica permite la integración de distintos de conocimientos, necesarios para la formación profesional del alumnado, a partir del reconocimiento de la diversidad del proceso cognitivo de aprendizaje y en consecuencia, de la consideración de estas especificidades al promoverlo y evaluarlo (Coll, 2007).

Como se muestra en la Figura 1, los diferentes tipos de contenidos se pueden diferenciar a partir del conocimiento de las teorías psicopedagógicas que explican cómo aprenden las personas; así, se tienen contenidos de tipo factual, de tipo conceptual, de tipo procedimental y de tipo actitudinal. Debido a los planes y programas de estudio de la uea en la que se aplicó esta metodología, sólo se

desarrollaron las actividades didácticas relacionadas a los tres primeros tipos de contenidos: datos, conceptos y procedimientos. Para los contenidos factuales se promueve el uso de representaciones organizadas, asociaciones significativas y la promoción del recuerdo; para el caso de los contenidos conceptuales se usaron organizadores gráficos, investigación, discusión y síntesis. Finalmente, para los contenidos procedimentales se aplicaron, listas de cotejo, resolución de problemas y un proyecto integrador. Todo esto dio como resultado una planeación didáctica en la que se incluyen actividades de enseñanza-aprendizaje y de evaluación de los diferentes tipos.

Metodología: planeación didáctica

La metodología está centrada en la perspectiva constructivista, que pone al estudiante en el centro del acto educativo procurando que éste se responsabilice de sus propios procesos de aprendizaje. Esta propuesta demanda al profesor tomar un rol secundario en el acto de enseñanza-aprendizaje, en el que es más diseñador de experiencias de aprendizaje y un acompañante en dicho acto, que un expositor o trasmisor de conocimientos. De esta forma, en el proyecto realizado nos dimos a la tarea de diseñar actividades de aprendizaje y evaluación que permitieran al alumno adquirir o desarrollar aprendizajes a partir de sus conocimientos y experiencias previos, y en donde el profesor ayuda a que esto se logre por medio de una breve exposición sobre la aplicación de estos conocimientos a través de ejemplos y actividades que integran los conocimientos factuales, los conceptuales y los procedimentales.

El primer paso fue valorar la cantidad y densidad de los contenidos de la asignatura con respecto al tiempo real con el que se cuenta en el trimestre, lo que dio como resultado un plan de clases donde se dosificaron los temas del curso, los exámenes y los talleres. Este primer acercamiento permitió observar que el contenido y la complejidad del temario son excesivos para ser atendidos con la profundidad deseada en el poco tiempo que se tiene (66 horas). A partir de este análisis se construyó una planeación didáctica con orientación constructivista, que incluye elementos de otras perspectivas vigentes e innovadoras para lograr las metas con respecto a los aprendizajes esperados. Con el listado de los contenidos del curso, se procedió

a identificar los componentes de cada uno: factual, conceptual y procedimental. A continuación, un ejemplo representativo.

Aprendizaje	Contenido
Factual	<ul style="list-style-type: none"> - Símbolos de los elementos. - Símbolos del número atómico y de masa.
Conceptual	<ul style="list-style-type: none"> - Partículas elementales del átomo: masa y carga. - Notación de cationes y aniones.
Procedimental	<ul style="list-style-type: none"> - Cálculo del número de partículas elementales en un átomo neutro y con carga (positiva o negativa).

Actividades de enseñanza-aprendizaje: cuando se terminó el listado de los contenidos se procedió a proponer las actividades didácticas correspondientes a cada uno de ellos. Se usaron dos criterios fundamentales: la activación de conocimientos previos y el aprendizaje centrado en el alumno, lo que llevó a establecer dos tipos de tareas: actividades en casa y actividades en el aula. A continuación, se muestra un ejemplo.

Aprendizaje	Contenido	Actividades en casa	Actividades en el aula
Factual	<ul style="list-style-type: none"> - Símbolos de los elementos. - Símbolos del número atómico y de masa. 	<p>En la siguiente liga http://www.ptable.com/?lang=es encontrarás una tabla periódica dinámica. Revisa la pestaña de los isótopos y copia Z, A y la masa atómica de los isótopos de los siguientes elementos: C, O, H, Au, Ag, F, Co, Na, Mg y Li.</p>	<p>Completar tabla que incluye: símbolo del elemento, su número atómico, número de masa y las masas atómicas de diferentes elementos (Anexo 1).</p>
Conceptual	<ul style="list-style-type: none"> - Partículas atómicas: masa y carga. 	<p>1- Representa en un mapa mental las definiciones de las partículas átomo y las relaciones entre ellas y sus propiedades (carga y masa).</p>	<p>Actividad de la tabla periódica con 25 ejercicios, por equipos.</p>
Procedimental.	<ul style="list-style-type: none"> - Cálculo del número de partículas elementales en un átomo neutro y con carga. 	<ul style="list-style-type: none"> ● A partir de la definición de Z y A propon un algoritmo que permita calcular el número de partículas elementales en un átomo o ión. 	<p>Resolver ejercicios de diferente gradualidad en clase con apoyo del profesor.</p>

Diseño y elaboración de las actividades didácticas: después de buscar en libros de texto y en recursos digitales se llegó a la conclusión de que no existen actividades adecuadas para un modelo didáctico como el propuesto, así que se procedió a diseñar y elaborar estas actividades en función de los objetivos, de los

tipos de contenidos (figura 1) y del contexto del curso. Entre las actividades diseñadas sobresalen: crucigramas de letras y numéricos, relación de columnas, mapas conceptuales para completar, identificación de errores en una lista de fórmulas, ordenar pasos de diferentes algoritmos, elaboración de redes semánticas, completar frases, resolución de problemas, completar tablas, entre otras. El diseño de varias de estas actividades permitió que pudieran usarse como ejercicios de práctica o como ejercicios de evaluación.

Retos académicos

El móvil principal de este ejercicio fue: ayudar a superar los problemas de actitud de los participantes de la uea de TQ, como su falta de compromiso hacia las tareas e investigaciones que servían de preparación para cada sesión, y su interés más centrado en la calificación que en el aprendizaje. En este marco se observa una tendencia hacia la disminución del porcentaje de aprobación por curso, como se muestra a continuación.

Trimestre	Porcentaje de aprobación
15-O	94.7
16-P	90.0
16-O	84.0
17-I	83.0

Más allá de este seguimiento en el desempeño de los grupos, la evaluación que se ha hecho del proyecto es de tipo cualitativo y se ha enfocado en el análisis y la valoración de la respuesta de los docentes ante la propuesta didáctica, que originalmente se conformaba por 46 actividades y que se ha reducido a 21. Si bien las actividades se diseñaron con el propósito de promover el aprendizaje independientemente a la asistencia a clase o a la guía del profesor, resultaron en una carga difícil de completar por parte de los estudiantes, por lo que la planeación didáctica y las actividades se han reestructurado en función de las observaciones al proyecto y los requerimientos institucionales y personales.

Conclusiones

Si bien la metodología propuesta tuvo impacto en algunos participantes del curso, que al final obtuvieron una evaluación por encima del promedio y observaron un cambio de actitud hacia el curso, la mayoría de los asistentes mostraron resistencia al cambio de los roles en el proceso de enseñanza-aprendizaje; es decir, no asumieron su responsabilidad en la construcción de nuevos conocimientos.

Aun cuando se ha implementado la nueva metodología, sigue vigente el desafío por mejorar los índices de aprobación, y más allá de esto, las calificaciones finales de los participantes del curso como reflejo de una mejora en los aprendizajes y en las actitudes. Si bien, las diversas actividades realizadas en casa y en el aula permiten una evaluación continua del docente hacia el estudiante y de este último a sí mismo, en un principio no se logró darles el peso adecuado en la calificación final, por lo que la entrega de las mismas fue muy baja.

Respecto a la metodología, es de valorar el proceso intelectual que requiere la identificación de los diferentes tipos de conocimientos incluidos en los contenidos, y en consecuencia el diseño de las actividades de enseñanza-aprendizaje, y más allá, se tiene que considerar el desarrollo de habilidades digitales para poder virtualizarlas conservando su sentido constructivista. Esto no es tarea fácil, pues los

docentes pueden presentar cierta resistencia a la formación en teorías pedagógicas y en el uso de las nuevas tecnologías.

Referencias

Bernheim, C. T. (2008). *Modelos Educativos y académicos*. Nicaragua: Editorial Hispamer.

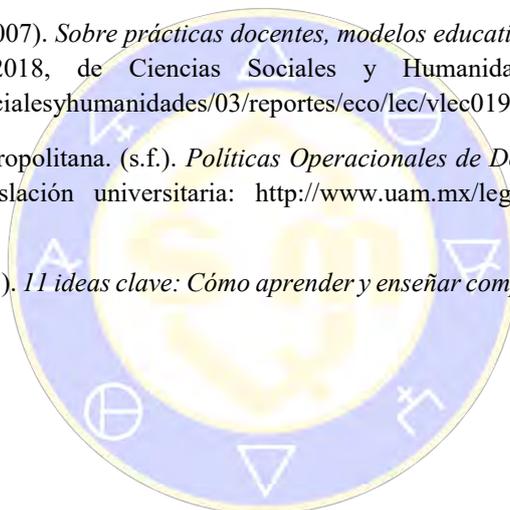
Coll, C. (2007). *Las competencias en la educación escolar: algo más que una moda y mucho menos que un remedio*. Recuperado el 3 de abril de 2018, de Organización de Estados Iberoamericanos. Para la educación, la Ciencia y la Cultura.: <http://www.oei.es/historico/noticias/spip.php?article2307>

Medina Rivilla Antonio, F. S. (2009). *Didáctica General* (2 ed.). Madrid, España: Pearson Educación. Recuperado el 22 de Marzo de 2018, de <http://www.solucionesjoomla.com/quinta-descargas/Otros/Didactica%20General%20-%20PEARSON%20Prentice%20Hall.pdf>

Mendoza, G. E. (Enero de 2007). *Sobre prácticas docentes, modelos educativos y evaluación*. Recuperado el 15 de Marzo de 2018, de Ciencias Sociales y Humanidades. UAM Azcapotzalco.: <https://www.azc.uam.mx/socialesyhumanidades/03/reportes/eco/lec/vlec019.pdf>

Universidad Autónoma Metropolitana. (s.f.). *Políticas Operacionales de Docencia*. Recuperado el 16 de marzo de 2018, de Legislación universitaria: <http://www.uam.mx/legislacion/pod/pod/assets/basic-html/page-1.html#>

Zabala, A., & Laia, A. (2008). *11 ideas clave: Cómo aprender y enseñar competencias*. (2a ed.). Barcelona, España: Graó.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Anexo 1

Ejemplo de actividad de tipo factual y conceptual.

A partir de la actividad en casa: En la siguiente liga <http://www.ptable.com/?lang=es> encontrarás una tabla periódica dinámica. Revisa la pestaña de los isótopos y copia Z, A y la masa atómica de los isótopos de los siguientes elementos: C, O, H, Au, Ag, F, Co, Na, Mg y Li; los estudiantes deben completar la tabla que incluye: símbolo del elemento, su número atómico, número de masa y las masas atómicas de diferentes elementos, usando la información que se les brinda.

Nota: en esta actividad resulta de gran valor la guía del profesor para integrar los conocimientos previos con los aprendizajes nuevos.

74.9216
122.904
208.980
89.9047
223.018
199.968
37.9627
49.9448
34.9689
210.991
7.01600
18.9984
12.000
70.9247

A	75	A	123	A		A	50	A	
As				Mg				Ag	
Z		Z	51	Z		Z	22	Z	
				23.9850				108.905	
A		A	209	A		A	35	A	211
		Bi				Cl			
Z	55	Z		Z	82	Z		Z	86
132.905				207.977					
A	90	A		A	223	A	7	A	19
		Ba		Ra				F	
Z	40	Z		Z		Z	3	Z	
		137.905							
A		A	197	A	200	A		A	12
Al				Hg				Se	
Z		Z		Z		Z		Z	
26.9815		196.967				76.9199			
A		A		A	38	A	71	A	
At		He							
Z		Z		Z	18	Z	31	Z	45
209.983		4.00260						102.906	

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Secuencia didáctica apoyada con TIC para la enseñanza de procesos de obtención de metales a partir de minerales

Adriana Jaramillo Alcantar¹, Citlali Ruíz Solórzano¹, Margarita Flores Zepeda¹.

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 4¹. Carretera Cuautitlán -Teoloyucan Km. 2.5, Col. San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54714.

Correo Electrónico: jaadriana123@gmail.com,rcra-1234@hotmail.com,margaritafloresz@hotmail.com

Resumen

La química es una de las asignaturas que a los adolescentes se les complica aprender de una manera efectiva. Es por ello que los docentes buscamos la incorporación de nuevas estrategias didácticas basadas en innovaciones tecnológicas y pedagógicas, que puedan ser usadas para mejorar el aprendizaje en diversos entornos educativos -presencial o a distancia-. Con este propósito, se presenta una secuencia didáctica para el aprendizaje/enseñanza de los procesos de obtención de metales, a partir del desarrollo de inteligencias intra e interpersonal, lógica matemática e inteligencia lingüística, haciendo uso de TIC.

Introducción

Las nuevas exigencias sociales y del mercado laboral influyen para crear competencias acordes al contexto actual, por esa razón los docentes hemos de diseñar nuevas estrategias que nos permitan mantener activos y atentos a nuestros estudiantes, promoviendo la construcción de conocimientos en un ambiente de pluralidad, donde se considere al profesor, al alumno, al currículo y al contexto. Es aquí donde cobran sentido, las inteligencias múltiples.

La percepción común ante el término *inteligencia* ha sido por muchos años direccionada a conocimientos matemáticos y lingüísticos, discriminando aquellas habilidades que no estén relacionadas a éstos. Así, en la química, algunos profesores que presentan cursos tradicionales, muestran la disciplina como un conjunto de conocimientos totales, donde el estudiante debe memorizar conceptos y algoritmos, omitiendo claramente la presencia de otras habilidades.

Un docente que consigue identificar las diversas inteligencias múltiples de su alumnado genera motivación en ellos, puede incidir en el aprendizaje integral y no solo en el currículo. En consecuencia de acuerdo a Williams (1996), los profesores estamos en constante "búsqueda de recursos que apoyen la enseñanza-aprendizaje de las ciencias, cuyos resultados han puesto al servicio de la comunidad educativa gran cantidad de elementos" (p. 32).

La tendencia actual se direcciona al uso de TIC dentro del aula, de acuerdo a estudios realizados por Balta, Perera-Rodríguez y Hervás-Gómez en 2018, los alumnos se adaptan fácilmente a las plataformas virtuales porque son nativos digitales. Las aplicaciones de las TIC en la educación científica son muchas, según Pontes (2005) se destaca, entre las principales, el hecho de que favorecen el aprendizaje de procedimientos y el desarrollo de destrezas intelectuales de carácter general, además consideran Rose y Meyer (2002) que permiten transmitir información y crear ambientes virtuales combinando texto, audio, video y animaciones. Además, admiten ajustar los contenidos, contextos y las diversas situaciones de aprendizaje a la diversidad e intereses de los estudiantes como lo menciona Yildirim (2001). Contribuyen a la formación de los profesores en cuanto al conocimiento de la química, su enseñanza y el manejo de estas tecnologías.

Por tanto, el uso de las TIC permite que los alumnos accedan a otras formas de aprendizaje, mejoren la comprensión de conceptos difíciles o imposibles de observar a simple vista o en los laboratorios escolares, usen representaciones para desarrollar proyectos escolares con compañeros y profesores, trabajen y

manipulen, por ejemplo, moléculas en tres dimensiones o todo tipo de sustancias en laboratorios virtuales, entre otras ventajas.

Conjuntamente, se recomienda incluir las TIC, no solo como medio de divulgación de conocimientos, sino que puedan convertirse en herramientas valiosas que generen ambientes de aprendizaje colaborativo, por lo que debemos tomar atención a la diversidad de inteligencias existentes en el aula, por un lado, para que los docentes personalizemos la educación y ofrezcamos una respuesta educativa adecuada a cada estudiante y, por otro, logremos que los propios alumnos se enriquezcan con la diversidad del grupo, sintiéndose miembros.

Diseño de la secuencia didáctica

La secuencia didáctica apoyada en TIC para la enseñanza de procesos de obtención de metales a partir de minerales, se organiza en 2 sesiones de 2 horas cada una. Durante la primera sesión se abordan los contenidos declarativos, se introduce el desarrollo experimental y las medidas de seguridad; en la segunda sesión se realiza la actividad experimental, se analizan los resultados y se elaboran las conclusiones. Se requiere además de 2 horas de trabajo extraclase. A continuación se detalla:

Secuencia didáctica apoyada con TIC para la enseñanza de procesos de obtención de metales a partir de minerales	
Modalidad educativa	Bachillerato presencial.
Características de la población estudiantil	Orientada a alumnos que cursan la asignatura de Química III (5o. semestre) de bachillerato. Edad: 16-19 años.
Tiempo previsto	2 sesiones de 120 minutos cada una, tiempo presencial: 240 minutos. Tiempo extraclase: 120 minutos.
Lugar de la intervención	Aula presencial, plataforma virtual Moodle del CCH.
Objetivos	Al concluir esta intervención didáctica, el alumno podrá identificar los principales procesos para la obtención de metales a partir de minerales y comprenderá que los procesos pueden ser físicos o químicos, una vez que revise información documental y experimental.
Estrategia(s) didáctica(s)	<p>1. Estrategias centradas en la individualización de la enseñanza (Autoaprendizaje):</p> <p>1.1 Búsqueda y análisis de información, el estudiante busca conceptos sobre la temática en documento PDF y conoce la secuencia de la actividad experimental en el análisis de video tutorial.</p> <p>1.2. Tareas individuales, el estudiante una vez que realizó la investigación documental, elabora un diagrama de flujo de manera lógica y creativa, donde exprese ideas de cómo realizará la actividad experimental empleando el software Lucidchart.</p> <p>2. Estrategias para la enseñanza en grupo:</p>

	<p>2.1. Exposición didáctica, el docente propicia que los estudiantes conozcan los principales conceptos sobre metodología de la investigación por medio de materiales multimedia (uso de video tutorial y presentación PPT), colocados en la plataforma virtual.</p> <p>3. Estrategias centradas en el trabajo colaborativo:</p> <p>3.1 Grupos de investigación, los estudiantes construyen respuestas a interrogantes basándose en las observaciones de evidencias encontradas en la realización de la actividad experimental.</p> <p>3.2 Grupos de discusión, una vez analizada la información, construyen mapa de los principales conceptos de la temática. Después de realizar la actividad experimental analizan resultados y elaboran conclusiones. Discuten sobre las ideas que plasmarán en la infografía, empleando el software Piktochart.</p>
<p>Tipo de inteligencia al que está dirigido</p>	<p>Se busca el desarrollo de cuatro tipos de inteligencias, de acuerdo con la teoría de las inteligencias múltiples de Gardner:</p> <p>Inteligencia intrapersonal: se relaciona con la capacidad de interactuar, empatizar y liderar.</p> <p>Inteligencia interpersonal: habilidad para conocer la propia identidad, su interior, con auto-reflexión.</p> <p>Inteligencia lógico matemática: capacidad de discernir patrones, emplear la lógica para trabajar con largas cadenas de razonamiento.</p> <p>Inteligencia lingüística: relacionada con el lenguaje para transmitir informaciones, estimular y convencer.</p>
<p>Estilos de Aprendizaje a los que atenderá</p>	<p>La búsqueda y análisis de información, usando documento PDF y el análisis de video tutorial, atiende a los estilos reflexivo y teórico.</p> <p>El diseño y la elaboración de diagrama de flujo empleando el software Lucidchart, atiende a los estilos activo y teórico.</p> <p>La realización de la actividad experimental atiende a los 4 estilos (activo, reflexivo, teórico y pragmático).</p> <p>La construcción de mapa conceptual atiende al estilo activo y teórico.</p> <p>El diseño y elaboración de infografía empleando el software Piktochart atiende a los 4 estilos.</p> <p>Lo anterior basándonos en el Modelo de Kolb. En seguida se muestran algunas de las características de los 4 estilos de aprendizaje:</p> <p>Estilo Activo: Descubridor, arriesgado y espontáneo, creativo, vividor de la experiencia, generador de ideas y solucionador de problemas.</p> <p>Estilo Reflexivo: Analítico exhaustivo, observador, recopilador, elaborador de argumentos, registrador de datos, investigador, asimilador y escritor de informes.</p>

	<p>Estilo Teórico: Metódico, lógico, objetivo, crítico y estructurado, buscador de hipótesis, de teorías, de modelos, de preguntas, valores y explorador.</p> <p>Estilo Pragmático: Experimentador, práctico, concreto, objetivo, aplicador de lo aprendido y planificador de acciones.</p>
Desarrollo de actividades: Procesos para la obtención de metales	
Justificación del tema	<p>El tema abarca los conceptos fundamentales: elemento, compuesto, mezcla, reacción química y la diferencia entre procesos físicos y químicos, en el contexto de la industria minero metalúrgica, lo cual favorece la formación integral del estudiante al aportar elementos para comprender el impacto social, económico, ambiental y a la salud, de esta industria estratégica para el país.</p> <p>Abona al desarrollo de habilidades científicas como el análisis de información, la observación, la formulación de hipótesis, la elaboración de conclusiones. Desarrolla capacidades básicas como experimentar, comprender y expresarse en forma científica y capacidades superiores como la toma de decisiones y la creatividad. Los valores involucrados en esta estrategia son: respeto, tolerancia, responsabilidad, liderazgo y solidaridad.</p>
Propósito u objetivo	El alumno identifica los principales procesos en la obtención de metales y comprende que éstos pueden ser físicos o químicos, al analizar información documental y al experimentar.
Contenido(s)	<p>Conceptuales: concentración de mineral, reducción y purificación.</p> <p>Procedimentales: analizar información, observar, formular hipótesis, elaborar conclusiones.</p> <p>Actitudinales: respeto, tolerancia, responsabilidad, liderazgo y solidaridad.</p>
Actividades de aprendizaje a desarrollar	<p>Sesión 1.</p> <p>Inicio</p> <p>El profesor proporciona la lectura <i>Los procesos industriales para la obtención de metales</i> en formato PDF, para que en forma individual los estudiantes realicen la actividad de ideas a la mano, para lo cual los alumnos plasman la silueta de su mano, en la palma escriben el título de la lectura, mientras que en cada uno de los dedos se colocan los subtemas y fuera de ellos se anotan las ideas relevantes.</p> <p>Después, el profesor explica los procesos productivos de algunos metales, empleando una presentación PPT, mientras que los alumnos anotan ideas relevantes en sus cuadernos, a la vez van comparando con lo que escribieron en la silueta de su mano.</p> <p>Desarrollo</p> <p>Los alumnos en equipo realizan un mapa conceptual que englobe los conceptos abordados tanto en la lectura como en la presentación.</p>

	<p>Se asigna la tarea de revisar el video referente a la práctica experimental para elaborar en forma individual un bosquejo del procedimiento de práctica con el software Lucidchart.</p> <p>Sesión 2.</p> <p>Desarrollo</p> <p>La sesión comienza con las instrucciones experimentales y medidas de seguridad en el laboratorio por parte del profesor. Seguidamente los estudiantes en equipo efectúan la actividad experimental, anotan observaciones y responden preguntas.</p> <p>Cierre</p> <p>Los estudiantes en equipo realizan un bosquejo de la infografía con la que se reportan los resultados de la actividad experimental, la cual se realiza empleando la aplicación piktochart.</p>
Estrategias e instrumentos de evaluación	<p>El mapa conceptual se evalúa mediante una rúbrica.</p> <p>Los estudiantes realizan autoevaluación en la fase experimental.</p> <p>La infografía es evaluada con una rúbrica.</p>
Materiales didácticos	<p>Lectura <i>Procesos de Obtención de Metales</i>; presentación en Power Point de <i>Métodos de Obtención de Metales</i>; video tutorial <i>Obtención del Cobre</i>; protocolo de práctica experimental.</p>
Conocimientos previos	<p>Nomenclatura química inorgánica.</p> <p>Conceptos: mezcla, compuesto, elemento y reacción química.</p>

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Metodología

La secuencia didáctica está diseñada para ser usada en la asignatura de Química III del CCH, con la posibilidad de poder ser empleada tanto en la modalidad presencial como a distancia. Se utilizaron materiales educativos creados por comisiones de docentes, así como recursos digitales de uso libre.

Resultados

Se dispone de una versión final del diseño de la secuencia didáctica, con las adecuaciones necesarias que se determinaron al aplicarla en una prueba piloto, buscando su versatilidad y dinamismo, que permitiera que los estudiantes adquirieran los conocimientos sobre los procesos químicos de obtención de metales a partir de minerales, en un ambiente orientado al desarrollo de las inteligencias: lingüística, lógico-matemática, intrapersonal e interpersonal. Para lograrlo, se optó por incluir la actividad “ideas a la mano”, cambiar el formato del protocolo de la actividad experimental haciéndolo más atractivo y reportar la actividad experimental mediante la infografía.

Conclusiones

Con base a la valoración cualitativa de la prueba piloto, se pudo notar que fue adecuado ampliar el uso de las actividades en la secuencia didáctica, con respecto a las inicialmente planteadas, dado que con ello se captó mayormente la atención de los estudiantes al cubrir los diversos estilos de aprendizajes que poseen. Se observó también, que los alumnos estuvieron más participativos e incluso mostraron mayor interés por el tema de metales. Ello también se debió a que se hizo uso de las tecnologías de la información en apoyo al proceso educativo, tecnologías que el docente debe saber manejar y con las que el estudiante se convierte en protagonista de su aprendizaje.

Se puede concluir que los tipos de estrategias utilizadas para la impartición de clase a alumnos del nivel medio, dependerá mucho de cómo las diseñemos y apliquemos, ya que éstas deberán ser más dinámicas, provocando en los estudiantes mayor interés. Teniendo en cuenta que las estrategias didácticas por sí solas no generan conocimiento, se requiere de docentes comprometidos que medien el proceso con creatividad, atendiendo a la diversidad de formas de aprender de los estudiantes, para con ello favorecer su aprendizaje y facilitar la enseñanza por parte del profesor. En el diseño de la secuencia didáctica, se utilizaron materiales educativos ya probados, lo cual facilitó y garantizó su viabilidad y pertinencia.

Referencias

- Aragón, M. & Jiménez, Y. (julio-diciembre 2009). Diagnóstico de los estilos de aprendizaje en los estudiantes: Estrategia docente para elevar la calidad educativa. CPU-e, *Revista de Investigación Educativa*, núm. 9.
- Balta, N., Perera-Rodríguez, V.-H. & Hervás-Gómez, C. (2018). Using socrative as an online homework platform to increase students' exam scores. *Education and Information Technologies*, núm. 23.
- Carracedo, M. & Vázquez, E. (2013). Fortalecer estilos de aprendizaje para aprender a aprender. *Journal of Learning Styles*, núm. 6 (Vol. 11). Recuperado de: <http://learningstyles.uvu.edu/index.php/jls/article/view/181>
- Daza, E., Gras-Martí, A., Gras-Velázquez, Á., Guerrero, N., Gurrola Togasi, A., Joyce, A., Mora-Torres, E., Pedraza, Y., Ripoll, E. & Santos, J. (2009). Experiencias de enseñanza de la química con el apoyo de las TIC. *Educación química*, núm. 20 (Vol. 3), pp. 320-329. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2009000300004&lng=es&tlng=es
- Fonseca, L., Medellín, L. & Vázquez J. (2014). El uso de herramientas de la web 2.0 como estrategias didácticas en el proceso de enseñanza-aprendizaje de jóvenes universitarios. *Revista de Tecnología y Sociedad*. Recuperado de <http://www.udgvirtual.udg.mx/paakat/index.php/paakat/article/view/227/341>
- Leite, A. & Leite, M. (2013). Implantación de las TIC en la materia química inorgánica. *Enseñanza de las ciencias*, núm. 31 (Vol. 2), pp. 253-268. Recuperado de <https://ddd.uab.cat/record/107315>
- Williams, W.D. (1996). Some nineteenth century chemistry teaching aids. *The Chemical Educator*, núm. 1 (Vol. 3). Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1333/s00897960039a>

Utilización de la TI N-Spire CX CAS en la optimización y resolución de problemas en Ingeniería Química.

Dra. Irma Patricia Flores Allier¹ ipfallier@hotmail.com

Dra. Guadalupe Silva Oliver¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, U.P.A.L.M. Zacatenco, Edificio 7. CP. 07738

Introducción

El estudiante que utiliza nueva tecnología en su proceso de aprendizaje cuenta con más tiempo para explorar, descubrir, entender y aplicar conceptos y por ende llegar a la resolución de problemas (Martínez C., 1996; Ramírez B., 1996; De Faria, E. 2000). Se muestra la influencia del uso de las Tecnologías digital en el curso de optimización y ecuaciones diferenciales de la carrera de ingeniería química industrial. El curso de optimización y simulación de procesos y el de ecuaciones diferenciales aplicadas de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (E.S.I.Q.I.E.) se han enriquecido gracias al apoyo de la calculadora programable de bolsillo TI N-Spire CAS. Los principales objetivos de los cursos son: (a) que los estudiantes se familiaricen con los fundamentos de la teoría de optimización y de las ecuaciones diferenciales, (b) que aprendan la formulación matemática de problemas y (c) que apliquen apropiadamente las técnicas de la optimización y de ecuaciones diferenciales en la resolución de problemas de ingeniería. Durante el curso se enfatiza más el entendimiento de los conceptos básicos de la optimización y las ecuaciones diferenciales y la formulación de problemas. La formulación de problemas ha sido uno de los temas de mayor dificultad en la ingeniería química, esta comprende el entendimiento del enunciado del problema y su transformación de un planteamiento verbal a un planteamiento matemático.

Las nuevas tecnologías han impactado significativamente la educación superior, las Tablet y las calculadoras programables son de uso común en el aula. La calculadora en el salón de clase es actualmente un instrumento valioso que por un lado elimina o reduce los cálculos lentos y complicados; sin embargo, Trousseau (1983) afirma que lo importante es añadir a los ejercicios utilizados en clase aspectos que requieran algo más que el uso diestro de una calculadora. El uso de la calculadora abre nuevos horizontes, siempre y cuando se tenga la orientación y el uso adecuados, es decir, si se cuenta con una didáctica específica que guíe el aprendizaje. Por tal razón, la orientación didáctica estuvo soportada por la Teoría de la Matemática en contexto de las ciencias.

La Teoría de la Matemática en el Contexto de las Ciencias que aparece en 1982, dirige a través de cinco fases el proceso de enseñanza y aprendizaje del nivel superior. La teoría de la *Matemática en el Contexto de las Ciencias*, la cual reflexiona acerca de la vinculación que debe existir entre la matemática y las ciencias, la articulación entre la matemática y la vida cotidiana, así como la relación entre la matemática con las actividades laborales y profesionales, en su etapa didáctica es precisamente en la que se puede observar indicadores más tangibles para su seguimiento, en términos de conocimientos, habilidades, aptitudes, destrezas, valores y actitudes (Camarena, 2001).

Por su parte, Duval (1992) considera muy importante analizar la pertinencia de estudiar y adaptar los diferentes sistemas de representación semiótica de los objetos matemáticos a través del uso de calculadoras e incluso de software matemáticos (Hitt F., 1996; Kaput J., 1991), finalmente Selden (1994) asevera que las dificultades que tienen los estudiantes de ingeniería para resolver problemas matemáticos no rutinarios son cada vez más frecuentes.

Métodos y materiales

En función de los nuevos pasos de la Didáctica de la Matemática en Contexto se diseñaron actividades complementarias a manera de repaso y retroalimentación a través de secuencias didácticas y reconocimiento de aplicaciones a la ingeniería relacionadas con las ecuaciones diferenciales y los procesos de optimización. Se resolvieron ejercicios en forma analítica, verificables en la calculadora TI- N Spire CX CAS observando la reducción de tiempo de ejecución y brindando mayor tiempo para la reflexión, ver figura 1.

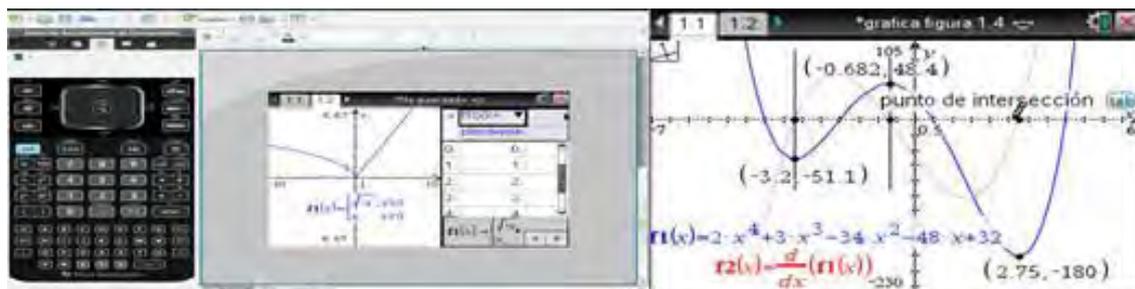


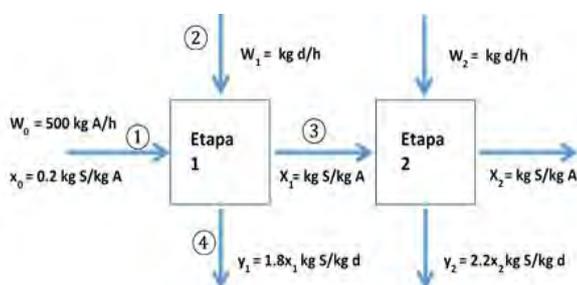
Figura 1. Resolución de problemas prácticos en ecuaciones diferenciales y optimización.

Las técnicas de optimización matemática se observan ampliamente en aplicaciones de procesos químicos, por ejemplo, para determinar la eficiencia máxima de operación, para determinar las condiciones de operación que maximicen las ganancias, o para reducir los costos de producción, etc. En este caso la optimización se relacionó con encontrar los diseños, las condiciones o el arreglo de equipo que mejore la economía de los procesos. La última parte de la implementación consistió en la demostración en tiempo real de las aplicaciones de las ecuaciones diferenciales a la ingeniería química a través del uso de los sensores como el sensor de intensidad luminosa para demostrar el comportamiento exponencial de la relación de la luz con respecto a la distancia presente en las reacciones químicas, el sensor de pH para determinar la alcalinidad de sustancias que combinado con el sensor de temperatura permitió observar como los cambios de concentración de las sustancias está directamente relacionado la velocidad de reacción de cada una de ellas; así mismo en un tercer experimento el sensor de temperatura permitió observar el enfriamiento de una sustancia ejemplificando el comportamiento de sustancias químicas a través de la “Ley de enfriamiento de Newton”. Ver figura 2.



Figura 2. Utilización de sensores de temperatura, pH e intensidad de luz.

Adicionalmente se realizó programación básica con la calculadora utilizando el método del gradiente para optimizar un sistema de extracción de dos etapas para recuperar el soluto de una disolución acuosa, utilizando disolvente nuevo en cada etapa. Ver figura 3.



$f'(w_1, w_2)$	0.74011
$w_1^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	0.54846
$f'(w_1, w_2) = 0.74011$	$r = 4.14617$
$w_2^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	151.110
$w_2^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	101.154
$f'(w_1, w_2)$	0.74011
$w_1^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	0.54846
$f'(w_1, w_2) = 0.74011$	$r = 1.13305$
$w_2^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	151.110
$w_2^2 \rightarrow f'(w_1, w_2) = 0.74011$	101.154
$f'(w_1, w_2)$	0.74011
$f'(w_1, w_2) = 0.74011$	0.74011
$f'(w_1, w_2)$	0.74011

Fig. 3 Método del gradiente para un sistema de extracción de dos etapas

Discusión de resultados

Se fomentó la motivación intrínseca hacia las tareas de aprendizaje con la finalidad de promover un aprendizaje significativo. Se buscó activar la curiosidad y el interés del alumno en el contenido del tópico a estudiar al utilizar las técnicas de optimización y visualización de diferentes representaciones semióticas de conceptos matemáticos. Se realizaron demostraciones en tiempo real de las aplicaciones a las ecuaciones diferenciales en ingeniería a través del uso de los sensores (en este caso de temperatura, intensidad luminosa y pH), lo que permitió observar el comportamiento de los fenómenos estudiados relacionándolos con sus interpretaciones químicas aplicadas a (velocidad de reacción, enfriamiento de Newton y transmisión de energía luminosa). De esta manera, en el aula el alumno pudo apreciar un calentamiento y enfriamiento de una sustancia para ejemplificar la Ley de enfriamiento de Newton, las curvas de saturación de soluciones como ejemplo de mezclas de sustancias que aunado al análisis de la temperatura puso constatar que la velocidad de reacción depende de factores como la concentración y la temperatura, finalmente verificó el comportamiento exponencial de la disminución de la intensidad de luz de una fuente luminosa a través del aire).

Conclusiones

Se considera que la utilización de esta nueva tecnología guiada por la didáctica de la Matemática en contexto dentro del proceso de enseñanza aprendizaje promueve una forma innovadora de aprender dentro del aula, en tiempo real y con eventos contextualizados, lográndose entre otras cosas: a) que los estudiantes dediquen más tiempo a la comprensión y reflexión de los conceptos de optimización y ecuaciones diferenciales de problemas de ingeniería, b) mejorar su desempeño académico el cual se refleja en mejores calificaciones a fin del semestre. La experiencia didáctica que usa la calculadora TI N-Spire para desarrollar los cálculos presentada en los ejemplos libera a los estudiantes del trabajo pesado de cálculos a mano de operaciones complicadas. Finalmente, durante el curso se puede dedicar un mayor tiempo a la resolución de problemas y al aprendizaje de la teoría.

Referencias bibliográficas

- Brousseau, G. 1983. "Les obstacles épistémologiques et les problèmes en mathématiques". RDM, vol. 4, no. 2. Grenoble.
- Camarena G. Patricia, (1987). *Diseño de un curso de ecuaciones diferenciales en el contexto de los circuitos eléctricos*. Tesis de Maestría en Ciencias con especialidad en Matemática Educativa, CINVESTAV-IPN, México.

Camarena G. Patricia, (1995). *La enseñanza de las matemáticas en el contexto de la ingeniería*. XXVIII Congreso Nacional de la Sociedad Matemática Mexicana, México.

Camarena, P. G., (2001). *Reporte del proyecto de investigación titulado: La matemática en el contexto de las ciencias, la resolución de problemas*. ESIME-IPN.

De Faria, E. 2000. "La tecnología como herramienta de apoyo a la generación de conocimiento". Revista Innovaciones Educativas. San José: Editorial EUNED, año VII, número 12, 79-85.

Duval, R. 1992. "Registres de représentation sémiotique et fonctionnement cognitive de la pensée". Annales de Didactique et de Sciences Cognitives. IREM Strasbourg.

Gómez, P. 1997. "Tecnología y Educación Matemática". Página Web <http://www.uniandes.edu.co>

Hitt F. (1996), "Sistemas Semióticos de Representación del concepto función y su relación con problemas epistemológicos", Investigación en matemática educativa, CINVESTAV, p.245-264.

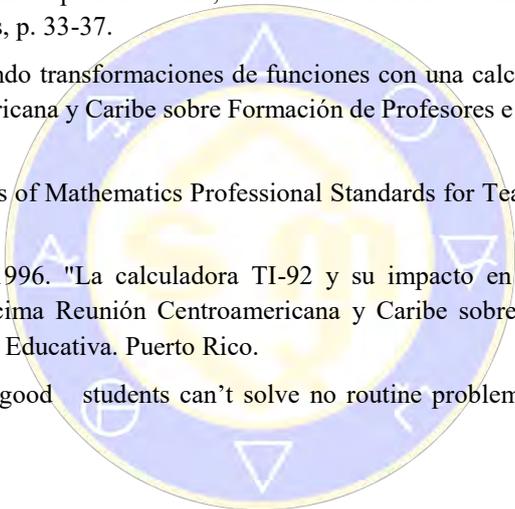
Kaput J. (1991), "Notations and representations", ed. Radical Constructivism in Mathematics Education, Kluwer Academic Publishers, p. 33-37.

Martínez C. 1996. "Explorando transformaciones de funciones con una calculadora gráfica". Memoria Décima Reunión Centroamericana y Caribe sobre Formación de Profesores e Investigación en Matemática Educativa. Puerto Rico.

National Council of Teachers of Mathematics Professional Standards for Teaching Mathematics, October 1996.

Ramírez B., K. Maryland 1996. "La calculadora TI-92 y su impacto en la enseñanza de ciencias y matemáticas". Memoria Décima Reunión Centroamericana y Caribe sobre Formación de Profesores e Investigación en Matemática Educativa. Puerto Rico.

Selden J, A. (1994), "Even good students can't solve no routine problems", Journal of Mathematical Behavior, p. 19-36.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Almacenamiento de sustancias químicas, con información de las Normas Oficiales Mexicanas y del Sistema Global Armonizado.

Chemical Storage based on the information of the Official Mexican Standards and the GHS.

Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez¹

1 Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán 04510 Ciudad de México. México. dra.mirna.r.estrada.y@gmail.com

El almacenamiento de sustancias químicas es una actividad que a todos nos atañe. Hacerlo incorrectamente ha conducido a accidentes y siniestros en el pasado. Un aspecto de vital importancia para la prevención de éstos es tomar en cuenta las incompatibilidades químicas. Se han generado diversos listados de sustancias químicas que orientan a los profesionales de la química para un correcto almacenamiento, pero son confusos para personas de otras profesiones u otras especialidades. En este trabajo se utiliza la información de comunicación de peligros proveniente de las normas oficiales mexicanas (secretaría de trabajo y previsión social (STPS) y secretaría de comunicaciones y transporte (SCT)) para separar en 9 grupos las sustancias químicas y de manera sencilla sea seguro su resguardo en el **primer nivel** de almacenamiento.

Introducción

Cuando uno revisa las Hojas de Datos de Seguridad (HDS) (de 16 secciones de acuerdo al Sistema Global Armonizado, NOM-018-STPS-2015⁸) para saber cómo almacenar correctamente los reactivos, la información se encuentra en dos secciones. En la sección 7 *Manipulación y Almacenamiento* se brinda la información básica general tal como que se resguarde en un lugar fresco y seco, lejos de fuentes de ignición si son inflamables, que la sustancia se guarde bajo atmósfera inerte si se descompone con los componentes ambientales, se mantenga bien cerrada, en posición vertical, etc. En la sección 10 *Estabilidad y Reactividad* se encuentra normalmente un listado de sustancias incompatibles para cada sustancia buscada. Si en el almacén se tienen cincuenta sustancias al final se tiene un rompecabezas para armar. Cuando uno busca en la WEB se encuentran listados propuestos para el correcto almacenamiento que deben estudiarse antes de poder ser utilizados. En las universidades y centros de investigación es común tener muchas sustancias y disolventes en cada laboratorio. Organizarlos y almacenarlos de manera segura constituye un verdadero reto sobre todo si no se es profesional de la química. ¿Cómo tener un instructivo sencillo que cualquiera pueda seguir? Primero debemos tener en cuenta que el almacenamiento lo podemos dividir en dos niveles. El primero separará los peligros más importantes en general. El segundo nivel requiere comprobar la compatibilidad específica de las sustancias a almacenar, teniendo en cuenta la sección 10 de las HDS de cada sustancia.

⁸ http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5411121&fecha=09/10/2015&print=true

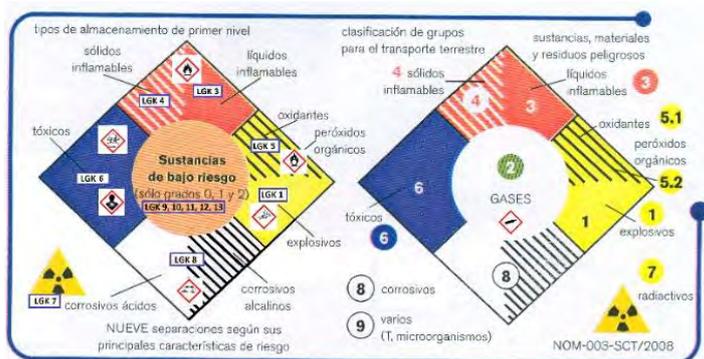


Figura 1 izq.) Nueve Grupos; der.) Grupos transporte.

El esquema que presentamos en este trabajo es para el primer nivel de almacenamiento. Se tienen nueve divisiones (se considera que los de riesgo bajo, sin pictogramas, forman un grupo). Se ilustra en Figura 1der.

Discusión

Los reactivos químicos peligrosos además de presentar riesgos por sí mismos, son capaces de provocar situaciones peligrosas al reaccionar. Cuando hacemos una síntesis en el laboratorio, si se sabe que se genera una reacción exotérmica, se enfría el matraz de reacción y se gotea lentamente el reactivo. Si conocemos que se producen gases tóxicos o inflamables, colocamos trampas adecuadas o lo conducimos con una manguera hacia la campana de extracción, etc. Pero cuando los almacenamos y éstos se llegan a juntar accidentalmente no tenemos ningún control sobre las consecuencias de la reacción: producción de explosiones, desprendimiento de calor (reacciones exotérmicas), fuego, gases tóxicos, gases corrosivos, gases inflamables, o una combinación de lo anterior. Cuando dos reactivos al entrar en contacto presentan las condiciones de reacción mencionadas decimos que son incompatibles para su almacenamiento.

Tomamos como base para ilustrar el sistema de almacenamiento el rombo que nos proporcionó la norma NOM-018-STPS-2000 sobre comunicación de peligros de las sustancias químicas. Este consiste en un rombo dividido a su vez en cuatro rombos de colores azul, rojo, amarillo y blanco, y tiene asociados los riesgos a la salud en azul (tóxicos agudos o crónicos o alergénicos, etc.), riesgo a arder en rojo (inflamables o combustibles), riesgo de reactividad en amarillo (entalpías exotérmicas altas), y riesgos especiales en blanco (le asignaremos corrosividad). En primer lugar consideraremos almacenar éstos por separado. Hasta aquí tendríamos 4 grupos de almacenamiento: venenos, inflamables, altamente reactivos, y corrosivos. Por otra parte, como puede observarse en el párrafo anterior, una de las posibles consecuencias de la incompatibilidad es la generación de fuego. Para generar fuego se requieren tres componentes: un comburente, un combustible y una fuente de ignición.

Secciones propuestas para almacenar:

- Explosivos
- Líquidos inflamables o combustibles
- Sólidos inflamables, de combustión espontánea, o que desprenden gases inflamables con agua
- Oxidantes y Peróxidos orgánicos
- Venenos (o sustancias infecciosas).
- Material radiactivo (otra normatividad)
- Corrosivos alcalinos
- Corrosivos ácidos

GASES: se separarán de acuerdo a NOM-003-SCT/2008 y NOM-010-SCT2/2003. Aquí se excluye.

Tabla 1. Componentes para generar fuego con ejemplos de reactivos químicos.

Inflamable o combustible	Comburentes/Oxidantes	Fuentes de ignición
		
Madera, papel	Percloratos metálicos	Flamas, Chispas,
plásticos	Peróxidos metálicos	Calor, superficies calientes
polvos	Nitrato y nitrito de amonio	Equipo eléctrico, calentadores
Metales pirofóricos	Peróxido de hidrógeno	Substancias pirofóricas
Acetona, alcohol, hexano, éter	Ácido nítrico, ácido perclórico, bromo	Cigarros, focos incandescentes láseres, reacciones exotérmicas
Acetileno, hidrógeno	oxígeno	descarga eléctrica
Óxido de etileno, gas LP	Óxido nitroso, ozono	electricidad estática

En la Tabla 1, al observar los comburentes, podemos reconocer que son sustancias cuyas reacciones generalmente son exotérmicas, por lo que contribuyen con dos factores necesarios para el fuego, el oxígeno y la fuente de ignición, sólo falta añadir el combustible para poder generar fuego. Esta es la base para mantener los comburentes separados de cualquier material combustible o inflamable. El pictograma para comburente es un círculo con fuego en la parte superior (o el oxígeno con su corona de fuego). Si observamos este símbolo sabemos que debe evitarse a toda costa almacenarlo junto a combustibles e inflamables (imagen de flama). Por supuesto que las sustancias pirofóricas (que arden en contacto con el aire), también deben mantenerse lejos de otros inflamables (líquidos) ya que constituyen una fuente de ignición. Los reductores fuertes como los metales alcalinos y los hidruros metálicos, son sustancias sólidas clasificadas como inflamables sólidos porque al reaccionar con agua generan hidrógeno, el cual es un gas inflamable. Dividiendo el rombo de inflamables en dos triángulos, tenemos un espacio para líquidos inflamables y otro para sólidos inflamables.

El rombo amarillo lo podemos asociar con los comburentes tanto oxidantes, como peróxidos orgánicos. Dividiendo el rombo amarillo en dos triángulos, indicamos un lugar para explosivos (amarillo liso) y otro para comburentes (amarillo rallado). Queda entonces claro que en este sistema los comburentes (oxígeno con su corona de fuego) se mantendrán separados de los explosivos (bomba explotando) y también separados de los inflamables sólidos y de inflamables líquidos (llama). El rombo blanco podemos asociarlo a materiales corrosivos, dividiendo este rombo en dos triángulos tenemos uno para álcalis (blanco rallado) y otro para ácidos (blanco liso). El rombo azul está asociado a sustancias que afectan la salud. Para almacenamiento y para su transporte es relevante la toxicidad aguda. Los tóxicos (cráneo con dos tibias cruzadas, silueta con estrella) conviene tenerlos separados de los inflamables porque en caso de incendio pasarían a la fase gaseosa donde podrían provocar daños mayores a aquél debido al fuego. Es difícil separar éstos porque normalmente el daño a la salud es un peligro adicional a los otros ya mencionados

(inflamabilidad, corrosivos o comburentes). Los disolventes halogenados al quemarse producen daño ambiental, destruyen la capa de ozono, son tóxicos y se almacenan separados de los inflamables. Entonces disolventes halogenados y tóxicos inorgánicos sólidos forman otro grupo.

El material radioactivo tiene su propia legislación y criterios de almacenamiento, por eso está excluido del rombo propuesto como nemotecnia pero constituye un grupo. El último grupo, es el de riesgo bajo. En la norma NOM-018-STPS que entrará en vigor en octubre del 2018, no portarán pictogramas, en la norma saliente (del 2000) presentaban sólo los números 0, 1, 2 en todos los rombos interiores.

La norma 003 para el transporte⁹ (NOM-003-SCT/2008) divide en nueve clases a las *sustancias, materiales y residuos peligrosos*: 1 corresponde a explosivos, 2 a gases, 3 a líquidos inflamables, 4 a sólidos inflamables, 5 oxidantes, y peróxidos orgánicos, 6 a tóxicos agudos, 7 a materiales radiactivos, 8 a líquidos corrosivos y 9 varios (materiales no contenidos en las anteriores divisiones). Esta clasificación coincide con 7 de los grupos propuestos. La gran ventaja de esto es que en la sección 14, relativa al transporte en las HDS de todas las sustancias químicas se brinda la clase en la que está clasificada la sustancia para ser transportada. Si no tiene asociada una clase, la sustancia se considera de bajo riesgo. En la Figura 1b se muestra la equivalencia de los grupos.

Clases de almacenamiento (LGK)	Designación
1	Sustancias explosivas (2° Acta alemana sobre explosivos: grupos de almacenamiento 1.1 - 1.4)
2 A	Gases comprimidos, licuados o disueltos a presión
2 B	Gases envasados a presión (aerosoles)
3 A	Líquidos inflamables (punto de inflamación por debajo de los 55 °C)
3 B	Líquidos combustibles (Ordenanza sobre líquidos inflamables, clase de peligro A III)
4.1 A	Sólidos inflamables (2° Acta alemana sobre explosivos: grupos de almacenamiento I-III)
4.1 B	Sólidos inflamables (Método A 10 de la CE)
4.2	Sustancias inflamables de combustión espontánea
4.3	Sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables
5.1 A	Agentes oxidantes (TRGS 616 grupo 1)
5.1 B	Agentes oxidantes (TRGS 616 grupos 2+3)
5.1 C	Agentes oxidantes (TRGS 611 grupos A-C)
5.2	Peróxidos orgánicos
6.1 A	Compuestos tóxicos inflamables
6.1 B	Compuestos tóxicos no inflamables
6.2	Sustancias infecciosas
7	Material radiactivo
8 A	Compuestos corrosivos inflamables
8 B	Compuestos corrosivos no inflamables
10	Líquidos inflamables si no pertenecen a las clases de almacenamiento LGK 3A o 3B
11	Sólidos inflamables
12	Líquidos no inflamables en envases no inflamables
13	Sólidos no inflamables en envases no inflamables

Tabla 2.

Conclusión: Con esta separación de primer nivel ilustrada en la Figura 1, quedan excluidas la mayoría de las incompatibilidades descritas en las HDS de los reactivos químicos peligrosos¹⁰.

Asimismo, en la NOM-018-STPS-2015, la presentación de los grupos coincide con esta separación (sin subdivisiones). En la **Tabla 2** se muestran 23 clases de sustancias peligrosas del Sistema Global Armonizado (SGA). Hemos añadido los colores del rombo de la Figura 1izq a la Tabla 2. Los números que corresponden a esta norma (primera columna de la tabla) indican el tipo de material y están incluidos en la **Figura 1a**) e indicados como LGK (por sus siglas en alemán). El segundo nivel de almacenamiento consiste en separar los incompatibles dentro de la misma clase. Para las sustancias de un almacén dado se requiere tomar en cuenta la *Sección 10 Estabilidad y Reactividad* de las HDS de los reactivos presentes en el almacén. Las clases con LGK del 10 a 13 son sustancias que hemos denominado de riesgo bajo y se pueden usar para separar las sustancias peligrosas en un almacén.

⁹ <http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/2010/003sct2008.pdf>

¹⁰ Esta propuesta también está en concordancia con el Apéndice 1 del proyecto de norma 005: <http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/2010/pnom005stps2017.pdf>;

CONTENIDO

Elaboración y caracterización electroquímica de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado	326
Determinación de sacarosa mediante un biosensor enzimático construido sobre electrodos de carbón vítreo y oro en buffer de fosfatos.....	329
Predicción de curvas de Nyquist en el ensamblaje de ácido 3-mercaptopropionico en electrodos de carbón vítreo mediante redes neuronales artificiales.....	333
Estudio del efecto de la resistividad en el proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en mortero y concreto.....	337
Evaluación electroquímica de la unión soldada disímil en acero inoxidable austenítico y acero al carbono en zona de marea para aplicaciones estructurales.....	341
Determinación de Plomo, Cadmio y Zinc presente en tarros de barro con esmalte y sin esmalte del municipio de Tonalá, Jalisco.....	345
Evaluación de imidazolato de 1-butil-4-propilimidazolio como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X52 en NaCl saturado con CO ₂	351
La Akaganeita (β -FeOOH), el producto de corrosión más agresivo del acero y sus interesantes propiedades.....	355
Formación del puente de hidrógeno intermolecular durante la transferencia de electrones acoplado a transferencia de protón en α -hidroxiquinonas.....	358
Evaluación electroquímica de bases purínicas como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M	362
Evaluación del extracto etanólico de semillas de <i>Mucuna pruriens</i> (picapica) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido.....	366
Estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión en presencia de la estrictosamida para el bronce C844 inmersa en 3% de NaCl	369
Desarrollo de un biosensor enzimático para detección de glucosa incorporado a plataformas microfluídicas de cultivo celular	372
Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO ₂ con complejos de Fe(II) con ligantes polipiridínicos.....	375
Evaluación de los parámetros de activación cinéticos de los procesos de transferencia electrónica homogénea de la enzima GOD-AMCF	380
Materiales carbonosos para preparación de bioelectrodos (anódicos).....	385

Elaboración y caracterización electroquímica de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado

Oscar Israel Vega López¹, Luz María Torres Rodríguez^{1*}, Antonio Montes Rojas²

¹Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Electroquímica, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210. Tel: +52 (444) 8 26 24 40 ext. 6547, Fax: +52 (444) 8 26 23 72, e-mail: luzmaria@uaslp.mx, israel_vegalq@yahoo.com

²Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Electroquímica, Avenida Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210. Tel: +52 (444) 8 26 24 40 ext. 6597, Fax: +52 (444) 8 26 23 72, e-mail: antonio.montes@uaslp.mx.

Las técnicas electroquímicas han adquirido una gran importancia debido a su grado de eficiencia y rendimiento; una aplicación, es en el proceso de electrodiálisis, el cual es un método de separación en el que se fuerza el paso de especies iónicas disueltas a través de una membrana de intercambio iónico (MII) empleando un campo eléctrico. La aplicación de este proceso va desde el tratamiento de aguas residuales hasta el tratamiento de diversos alimentos; por esta razón se llevan a cabo estudios para mejorar la selectividad de dichas membranas. Hasta ahora un campo no explorado a fondo, es la utilización de polímeros conductores sobreoxidados para llevar a cabo estas optimizaciones o el desarrollo de nuevas membranas.

El polipirrol sobreoxidado es uno de estos polímeros, el cual según diversos estudios y publicaciones han señalado que este posee propiedades selectivas.

Introducción

Los polímeros conductores electrónicos (PCE) son materiales que se caracterizan por presentar conductividad eléctrica intrínseca, propiedades magnéticas y ópticas como un metal, pero conservan las propiedades de un polímero orgánico (MacDiarmid, 2001). Uno de los PCE más popular es el polipirrol. Un derivado del polipirrol (PPy) que tiene gran interés es el polipirrol sobreoxidado (OPPy); este polímero se sintetiza generalmente en dos etapas, en la primera se realiza una electrodeposición de PPy y posteriormente este se sobreoxida en una solución libre de monómero (Witkowski & Brajer-Toth, 1992). El polipirrol sobreoxidado (Imagen 1) no es un PCE, sin embargo, es un polímero iónico, dado que tiene cargas fijas negativas y móviles positivas. En efecto, el OPpy tiene grupos ionizables como el $^-$ OH (Rodríguez et al., 2000) y el $^-$ COOH (Palmisano et al., 1995).

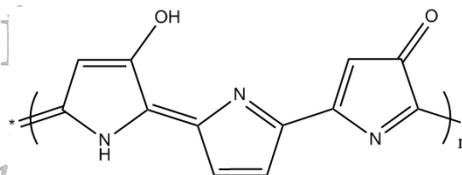


Imagen 1 Fórmula del polipirrol sobreoxidado

La presencia de cargas fijas negativas impide que especies aniónicas los atraviesen, a causa de la repulsión electrostática, por lo que este material presenta permselectividad hacia los cationes. Esta propiedad ha sido usada para la elaboración de biosensores ya que el OPpy impide el paso de sustancias como el acetato, ascorbato que actúan como interferencias en el análisis electroquímico de sustancias como la glucosa (Palmisano et al., 1995).

Una aplicación que hasta hoy no se ha evaluado para el OPpy es la elaboración de membranas de intercambio iónico (MII). Estas membranas se utilizan en electrodiálisis y se caracterizan por poseer cargas fijas y móviles, por lo que solo pueden ser atravesadas por especies que tengan carga opuesta a las fijas, ya que las del mismo signo son repelidas electrostáticamente. En la electrodiálisis se aplica una diferencia de potencial a soluciones separadas por una MII, los aniones migran al ánodo y los cationes al cátodo, para hacerlo deberán atravesar la MII, lo que permite una separación selectiva. Dado que el OPpy presenta las

características de una MII, el objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar OPPy soportado sobre papel encerado y determinar a partir de curvas potenciométricas y de polarización si el OPPy se comporta como una MII.

Trabajo experimental

Para la síntesis de OPPy se utilizó papel encerado (PE) como soporte, el montaje experimental se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura (Montes et al., 2003). En este montaje el soporte es colocado sobre un electrodo de pasta de carbono (EPC) para realizar el contacto entre el conductor eléctrico y el material no conductor (el PE). El PPy se sintetizó aplicando un potencial constante de 780 mV vs Ag/AgCl/NaCl 3M, durante una hora. La solución de trabajo estuvo formada por pirrol (0.8 M) y LiClO₄ 1M disueltos en una mezcla 1:1 de agua y acetonitrilo. Posteriormente se pasó a una solución de electrolito soporte y se aplicó un potencial de 1000 mV hasta que la respuesta del PPy no se observará por voltamperometría cíclica. Las curvas cronopotenciométricas se realizaron en una celda de cuatro compartimentos separadas por MII.

Resultados y discusión

El primer paso de este trabajo fue analizar la respuesta del PE sujeto al EPC por voltamperometría cíclica, la curva obtenida (Figura 1A) es muy similar a la del EPC, sólo que presenta corrientes más pequeñas, puesto que corresponde a la respuesta del electrodo a través de los poros del PE. En contraste, cuando el PE está cubierto con PPy la respuesta fue muy capacitiva debido a que el depósito es muy grueso (Figura 1B), pero después de la sobreoxidación del PPy, la respuesta vuelve a ser pequeña, porque el PPy se transformó en OPPy no conductor. A fin de corroborar que el PPy se transformó en OPPy se midió la resistividad de los depósitos con método de las 4 puntas, la resistividad de PPy fue de $9.13 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ y la de OPPy fue de $1.91 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$, el incremento de la resistividad muestra la pérdida de las propiedades conductoras del PPy con la oxidación. También se midió el ángulo de contacto que fue de 121.2° y 93.8° para el PPy y para el OPPy respectivamente. El menor ángulo de contacto se debe a la presencia de grupos carbonilo y carboxilo en el OPPy.

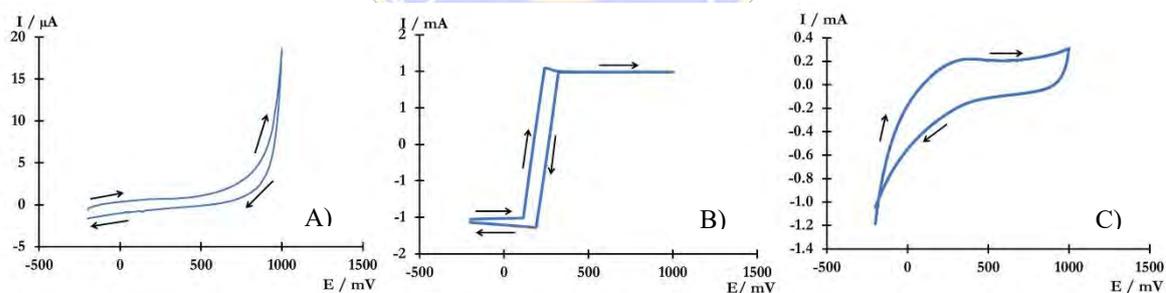


Figura1 Respuesta voltamperométrica de A) PE, B) PE después de la electrosíntesis PE/PPy y C) PE después de la degradación PE/OPPy, en una solución LiClO₄ 1 molL⁻¹ a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.

Finalmente se realizaron estudios cronopotenciométricos (figura 2) para determinar si el OPPy puede comportarse como una membrana de intercambio catiónico (MIC), para lo que se empleó NaCl 0.05 M, las curvas OPPy presentan las características de una MIC comercial, lo que se corrobora comparando con las curvas obtenidas con una MIC comercial en las mismas condiciones. Por otra parte, las curvas del papel encerado sin modificar y el PPy no muestran cambios en el potencial cuando se aplica una corriente, lo que indica que no hay un proceso de separación selectiva. Esto indica que este comportamiento selectivo es atribuido al OPPy y no al PE ni al PPy. Con el fin de conocer más acerca de nuestra membrana se calculó el número de transporte, utilizando la ecuación de Sand, para la MIC comercial y la hecha a base de OPPy, obteniendo un resultado de 0.83 y 0.63 respectivamente.

A fin de realizar una comparación de las propiedades selectivas del OPPy y la MIC comercial, se realizaron curvas de polarización (figura 3) a partir de los cronopotenciogramas, ambas son diferentes lo que indica que el transporte de iones es distinto en cada membrana. Por ejemplo, la corriente límite es mayor para la MIC a base de OPPy, lo que se asocia a una mayor selectividad para el OPPy. También se observa que el OPPy tiene una resistencia menor para el conjunto membrana/interfase/ solución. Finalmente se observó que la distancia de la meseta (ΔE) es mayor para el OPPy, lo que indica una distribución de cargas más homogénea para el OPPy.

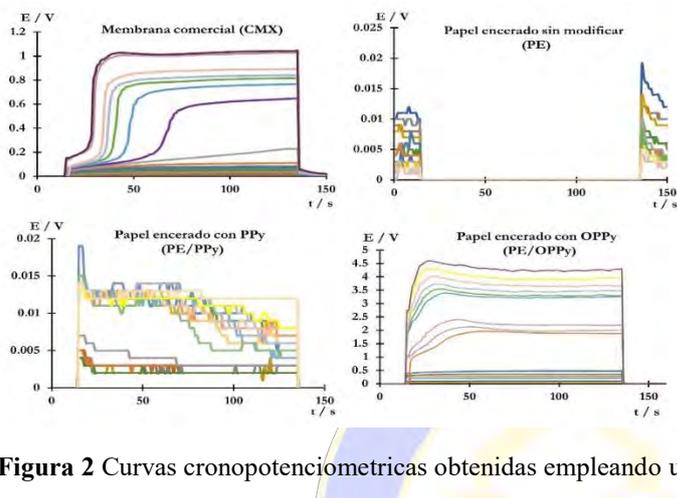


Figura 2 Curvas cronopotenciometricas obtenidas empleando una solución de NaCl 0.05 M.

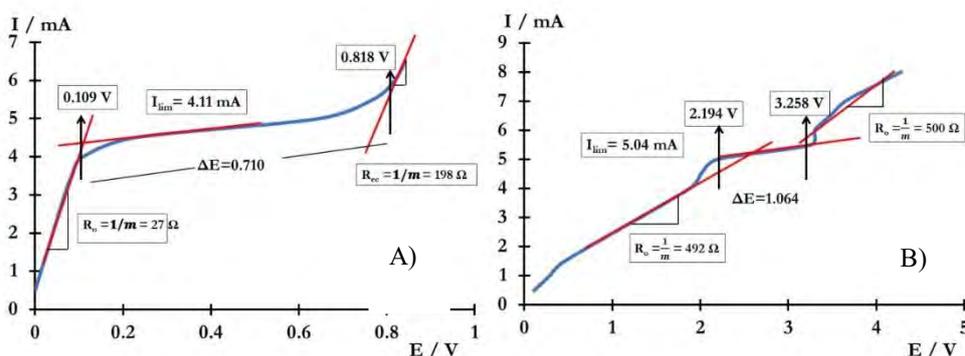


Figura 3 Curvas de polarización de A) membrana CMX y B) membrana sintetizada PE/OPPy

Conclusiones

En el presente estudio se mostró que es posible depositar OPPy sobre papel encerado. Así mismo se determinó que el OPPy es viable para la fabricación de MII, ya que posee propiedades selectivas a cationes. Las propiedades del OPPy fueron iguales o superiores a las de la MIC comercial.

Referencias

- MacDiarmid A. G. (2001). "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angewante Chemie*. International. Edition. 40, 2581-2590.
- Witkowski A., Brajter-Toth A. (1992) *Overoxidized polypyrrole films: A model for the design of permselective electrodes*, *Analytical Chemistry*. 64, 635-642.
- Rodríguez I., Scharifker B. R., Mostany J., (2000) *In situ FTIR of redox and overoxidized processes in polypyrrole films*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491, 117-125.
- Palmisano F., Maltesa C., Centonze D., Zambinin P. G. (1995) *Correlation between permselectivity and chemical structure of overoxidized polypyrrole membranes used in electroproduced enzyme biosensor*, *Analytical Chemistry*. 67, 2207-2221.
- A. Montes Rojas, Y. Olivares Maldonado, L.M. Torres Rodríguez (2003), *An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline*, *J. Membr. Sci.* 300, 2-5.

Determinación de sacarosa mediante un biosensor enzimático construido sobre electrodos de carbón vítreo y oro en buffer de fosfatos

L. M. Martínez Hernández^{**}, B. Fouconnier¹, M. C. Barrera Domínguez¹, J. E. Terrazas Rodríguez^{1*}.

¹Universidad Veracruzana, Av. Universidad Veracruz km 7.5, Paraíso, 96538, Coatzacoalcos, Veracruz

*eterrazas@uv.mx, **luismbt@gmail.com

Resumen

Se comparó el desempeño de un biosensor de sacarosa construido sobre electrodos EAU y ECV-NPAu modificados con SAMs de MPA-TTF y de enzimas inmovilizadas GOx y re-INVb. El biosensor construido sobre ECV-NPAu mostró un LDD de 11 mM vs 21 mM de EAU, un LDC de 34 μ M para ECV-NPAu y 63 μ M para EAU y una sensibilidad de 2.3 ± 0.003 y 3.8 ± 0.006 μ A/mM respectivamente, por lo que se seleccionó al ECV-NPAu-MPA-TTF-GOx-INV como el mejor sistema para construir biosensores de sacarosa no dependientes de MUT, sustituyendo esta enzima por una solución buffer de fosfatos 0.05 M pH 5.5 para favorecer el proceso de mutarrotación de la glucosa y manteniendo la actividad óptima de las enzimas de trabajo.

Introducción

Se han desarrollado biosensores amperométricos para determinación de sacarosa construidos sobre electrodos de oro masivo (EAU) y electrodos de carbón vítreo con nanopartículas de oro (ECV-NPAu), modificados con monocapas autoensambladas (SAMs, *Self-Assembled monolayer*) de ácido-3-mercaptopropionico (MPA) y tetrafulvaleno (TTF) como mediador, utilizando enzimas inmovilizadas como agentes de reconocimiento biológico. Entre estos biosensores se destacan los desarrollados con las enzimas glucosa oxidasa (GOx) en combinación con la mutarrotasa (MUT) y la enzima invertasa (INV); o la sustitución de la GOx por la enzima fructosa deshidrogenasa (FDH) [1] o glucosa deshidrogenasa (GDH) [2]. Sin embargo, la construcción de estos biosensores es costosa debido al precio de las enzimas MUT, GDH Y FDH y para aumentar el límite de detección en biosensores dependientes de MUT. Es por ello que se han buscado alternativas para fabricar biosensores no dependientes de MUT. Una de estas propuestas es mediante la implementación de un electrolito de trabajo capaz de realizar la mutarrotación de la D-glucosa, ser buen conductor, y que se encuentre dentro del pH óptimo de las enzimas. Frente a esto, el buffer de fosfatos (BF) ha demostrado tener una gran conductividad y gran efecto de mutarrotación sobre el monómero glucosa [1-3].

En el presente trabajo se comparó el comportamiento de los electrodos ECV-NPAu vs EAU para la construcción de un biosensor de sacarosa no dependiente de MUT, mediante la lectura en un BF 0.05 M pH 5.5, modificado con SAMs de MPA, TTF, enzimas de trabajo GOx y la enzima recombinante re-INVb [5]. Esta última, presenta una mayor especificidad (0.006754 mM), estabilidad a pH 5.5, mayor afinidad por su sustrato en comparación con enzimas comerciales no recombinantes, alta velocidad catalítica (0.17 μ mol/min), bajo costo de producción y gran capacidad de mantener la actividad con el transcurso del tiempo. [3-4].

1. Metodología experimental

1.1. Construcción del biosensor de sacarosa

Se utilizó un electrodo ECV modificado con nanopartículas de oro ECV-NPAu y un electrodo EAU (ambos de ϕ 3mm), los electrodos fueron desbastados con lijas de carburo de silicio de grano 600-2000, y pulidos con alúmina de 0.1 y 0.05 μ m hasta acabado espejo; se lavaron y enjuagaron con acetona y agua durante 10 min por sonicación. Ambos electrodos se sumergieron en MPA 40 mM durante 15 horas, se enjuagaron con agua desionizada para remover los tios no adsorbidos y se secó con gas N_{2(g)}. Se depositaron 3 μ L de TTF 0.5 M. Al secarse se dispersó 2 μ L de la solución enzimática GOx 2.25U/ μ L y 4.6 μ L de la solución

INV 1.96 U/ μ L. Finalmente, cada electrodo se sumergió en una solución de glutaraldehído 25% v/v durante 15 min y se secó con $N_{2(g)}$.

1.2. Caracterización electroquímica del biosensor

El electrodeposito de NPAu en un electrodo ECV por cronoamperometría (CA) a un potencial de 0.55V vs SCE en una solución $H AuCl_4$ 0.5 mM.

Se midió la actividad del biosensor en batch por voltamperometría cíclica (VC) en un rango de 0 a 0.25 V vs SCE a 20mV/s y en un sistema de análisis por inyección de flujo (AIF) por CA a 0.15V vs Ag/AgCl para determinar sacarosa 90 mM en una solución BF 0.05 M pH 5.5, para corroborar la reproducibilidad del experimento en el sistema FIA se realizaron 3 inyecciones de 100 μ L de manera consecutiva, mientras que en el sistema batch realizaron las pruebas por triplicado.

Se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en frecuencias de 10 kHz a 1 mHz trazando 5 pts. por década en BF 0.05 M a electrodos desnudos, con monocapa de NPAu en el electrodo ECV y de la monocapa de MPA para ambos electrodos, para observar el cambio en la resistencia por la monocapa formada y así confirmar la formación de la SAM.

2. Resultados y discusión

2.1. Caracterización de las monocapas por espectroscopia de impedancia electroquímica

En la figura 1A se muestran los diagramas de Nyquist donde se observa que ECV-NPAu tiene una menor resistencia que ECV y estos a su vez son menos resistivos que EAU, ECV-NPAu-MPA y EAU-MPA. La baja resistencia que presenta ECV-NPAu se debe a un incremento de su electroactividad por el aumento de la relación superficie-volumen de las NPAu [3].

Se determinaron las resistencias del sistema del biosensor utilizando circuito equivalente de Randles (Fig. 1B). En el diagrama de Nyquist se puede observar el semicírculo formado a altas frecuencias, estos se atribuyen a la resistencia a la transferencia de carga entre la interfase electrolito-electrodo (R_{SAM}), mientras que la línea recta es característica de la impedancia de Warburg (W), atribuida a la presencia de huecos existentes en la superficie del electrodo. Por lo anterior se puede observar que al modificar la superficie del electrodo con MPA, la resistencia a la transferencia de carga aumenta entre la interfase electrodo [3]

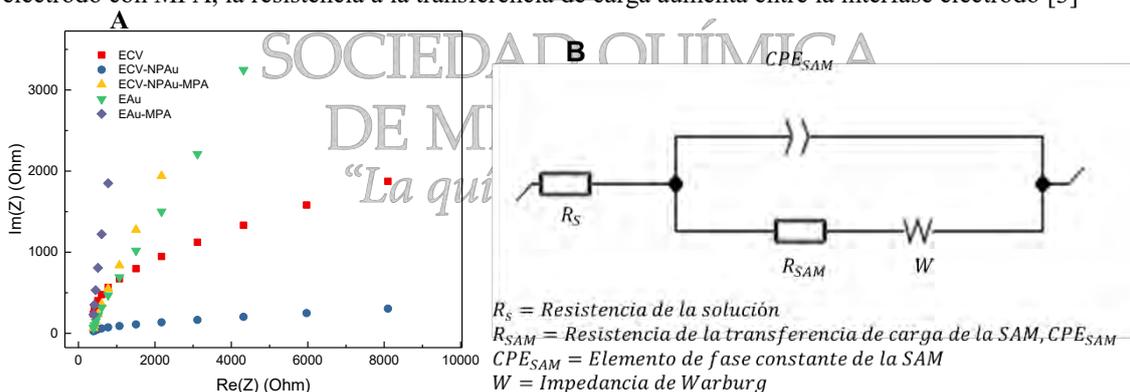


Fig. 1 A) Diagrama de Nyquist para electrodos desnudos (ECV; EAU) y electrodos modificados (ECV; ECV-NPAu, ECV-NPAu-MPA, EAU-MPA). B) Circuito Equivalente: para los ECV, ECV-NPAu y EAU se obtuvo una resistencia de 13 K Ω , 271 Ω y 193 K Ω respectivamente y en la monocapa MPA de 832 K Ω ECV-NPAu y de 19.5 M Ω en EAU.

2.2. Desempeño del biosensor construido en Au vs CV-NPAu

De acuerdo a los voltamperogramas que se muestran en la figura 2A, se aprecia un aumento del pico anódico (1.47 μ A) por oxidación de TTF y una disminución de corriente en el pico catódico (-1.07 μ A), debido a la

reducción del mediador por el cofactor FAD de la enzima GOx cuando esta oxida la glucosa liberada por la INV [3].

En la figura 2B se observa una mayor corriente anódica en el electrodo ECV-NPAu que en el electrodo EAU, corroborando la presencia de las NPAu.

El biosensor construido sobre ECV-NPAu mostró un límite de detección (LDD) de 11 mM vs 21 mM de EAU, un límite de cuantificación (LDC) de 34 μM para ECV-NPAu y 63 μM para EAU y una sensibilidad de 2.3 ± 0.003 y 3.8 ± 0.006 $\mu\text{A}/\text{mM}$ respectivamente, ambos electrodos tuvieron un tiempo de respuesta (T_r) de 0.5 min (debido a la rápida catálisis que realiza la re-INV sobre el analito) y una respuesta lineal en un rango de 8 a 120 mM (Fig. 2C), durante la inyecciones de muestra se observó una saturación de la enzima GOx en concentraciones mayores a 100 mM. Estos resultados son comparables con datos reportados por Kennedy [4] con un LDD de 50 mM y T_r de 5 minutos, en BF 100 mM pH 6.5, favoreciendo la catálisis de la GOx. Sin embargo, bajo estas condiciones de pH se desfavorece la actividad catalítica de la INV, además en dicho trabajo se realiza un pre-tratamiento de la muestra durante 24 horas en BF para garantizar la mutarrotación de la glucosa contenida en la muestra.

Se han reportado biosensores con LDD 0.36 μM [1] y 8.4 μM [2], este último con un T_r de 50 s, ambos trabajos utilizan EAU modificados con enzimas FDH/INV y GDH/MUT/INV respectivamente, por lo que su ensamblaje y operación tiene un mayor costo [4]. Por lo anterior, la sustitución de la MUT por un electrolito de trabajo que favorezca la mutarrotación de glucosa en biosensores con GOx como agente de reconocimiento biológico ayuda a disminuir el costo de construcción y de operación del biosensor y permite un análisis de muestras sin pre-tratamiento o *in-situ* mediante la implementación de un sistema FIA.

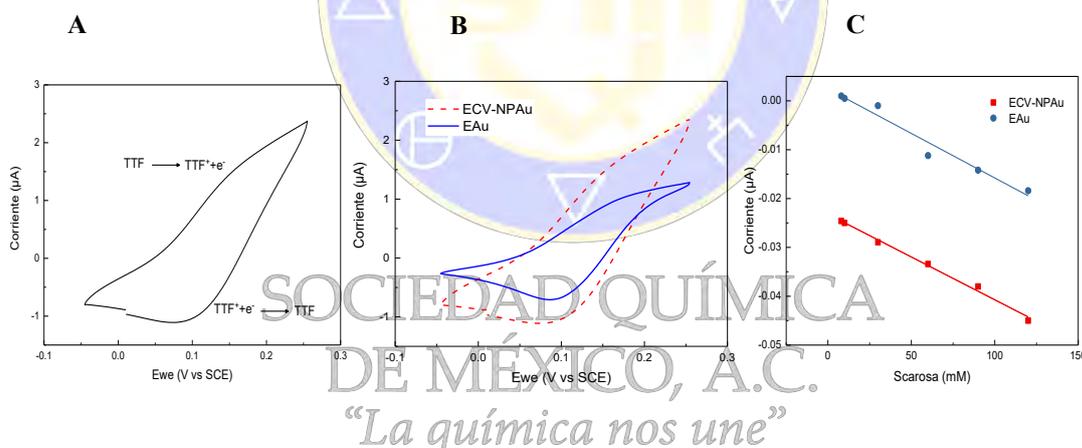


Fig. 2 A) Voltametría cíclica de electrodo ECV-NPAu-MPA-TTF-GOx-INV a 20mV/s en un rango de 0-025 V vs SCE en solución BF con sacarosa 90 mM B) Determinación de sacarosa 90 mM en biosensor construido sobre ECV-NPAu y EAU. C) Curva de calibración del sistema FIA de un biosensor construido sobre ECV-NPAu vs EAU.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, un biosensor de sacarosa construido sobre un ECV-NPAu tiene un mejor desempeño que uno construido sobre un EAU debido a la resistencia que existe entre un electrodo EAU y un ECV sin recubrir, determinadas por EIS.

La sustitución de una solución BF 0.05 M pH 5.5 favorece el proceso de mutarrotación y mantiene en un ambiente estable a las enzimas sin afectar la lectura por resistencia en la interfase electrodo-electrolito, sin embargo, se recomienda hacer un estudio de la cinética de mutarrotación de la D-glucosa en la solución amortiguadora.

Gracias al corto tiempo de respuesta y estabilidad catalítica que presenta en BF, la enzima re-INVB se recomienda como agente de reconocimiento biológico para la construcción de biosensores amperométricos para determinar sacarosa.

Referencias

- [1] E. Vargas *et al.*, *Talanta*, vol. 105, 93–100, 2013.
- [2] M. Stredansky, L. Redivo, P. Magdolen, *Food Chemistry*, vol. 254, 8–12, 2018.
- [3] G. A. Venegas, Tesis de licenciatura Universidad Veracruzana, 2017.
- [4] J. F. Kennedy, M. do C. B. Pimentel, E. H. Melo, and J. L. Lima-Filho, *J. Sci. Food Agric.*, vol. 87, 2266–2271, 2007.
- [5] L. R. J. Valdivieso, Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana 2016.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Predicción de curvas de Nyquist en el ensamblaje de ácido 3-mercaptopropionico en electrodos de carbón vítreo mediante redes neuronales artificiales

J. A. Sánchez Gómez^{1**}, D. Colorado Garrido², B. Fouconnier¹, M. C. Barrera Domínguez¹, J.E. Terrazas Rodríguez^{1*}

¹ Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad Veracruzana km 7.5, CP 96401, Coatzacoalcos, Veracruz, México.

² Centro de Investigación en Recursos Energéticos y Sustentables, Av. Universidad Veracruzana km 7.5, CP 96401, Coatzacoalcos, Veracruz, México.

*eterrazas@uv.mx, **jahaziel_sanchez@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se propone un modelo empírico basado en redes neuronales artificiales para la predicción de curvas de impedancia electroquímica y estudio de la adsorción de ácido 3-mercaptopropionico sobre electrodos de carbón vítreo. El modelo fue entrenado y validado utilizando las mediciones de impedancia realizadas y se obtuvieron coeficientes de correlación satisfactorios, $R^2 > 0.98$. Comparación entre datos experimentales, simulados por circuitos equivalentes y obtenidos por redes neuronales muestran una mayor capacidad de simulación del modelo de red neuronal al de circuitos equivalentes, así como una mejor aproximación de los valores de impedancia en frecuencias menores a 1 Hz. Es posible que el modelo propuesto en este trabajo tenga una satisfactoria predicción de espectros de impedancia y seguimiento de la formación de monocapas.

Introducción.

Técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (IE) son utilizadas en el seguimiento de la formación de monocapas autoensambladas (SAMs, self-assembled monolayer), esta técnica proporciona información sobre la distribución de defectos, cobertura, cinética y mecanismos de formación de la monocapa. En el estudio de IE, circuitos equivalentes (CE) son comúnmente utilizados para simular el comportamiento de diversos espectros de impedancia electroquímica. Diversos autores sugieren algunas formas de identificar el CE apropiado los cuales se basan en el análisis general de la corriente y potencial, y de la naturaleza de los procesos reales involucrados en la interface (reacciones electroquímicas, transporte de especies, etc.) [1]. Al no existir una manera correcta para la identificación del CE apropiado, la obtención de este se vuelve uno de los principales inconvenientes y parte más difícil del análisis de IE. En el área de electroquímica las redes neuronales han sido utilizadas como una herramienta de análisis y predicción de datos obtenidos en técnicas como: espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización y voltametría cíclica; aplicados en problemas de corrosión y biosensores electroquímicos debido a su aplicación en el análisis multicomponente [2]. Redes neuronales artificiales (RNA) son estructuras computacionales y matemáticas, las cuales manipulan la información en forma de patrones, encuentran relaciones funcionales de entrada-salida y generan predicciones a variables de salidas no vistas. Las redes neuronales tienen la capacidad de procesar información, aprender, resolver problemas no lineales y realizar predicciones rápidas y mejores, en comparación con métodos tradicionales [3]. La principal aportación de esta investigación es proponer un modelo empírico basado en RNA para la predicción de la adsorción de grupos tiol en la formación de monocapas autoensambladas sobre electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas de oro y su caracterización superficial directa utilizando curvas de Nyquist.

Metodología

2.1. Pretratamiento del electrodo de carbón vítreo y formación de SAMs.

El electrodo se pulió con alúmina de 0.05 μm hasta acabado espejo y se sónico por 10 minutos en acetona y 10 minutos en agua. La formación de la SAM se llevó a cabo en una solución de ácido 3-mercaptopropionico (MPA) 40 mM en etanol/agua al 75/25% v/v durante 0, 5 y 15 h de inmersión del electrodo de carbón vítreo (CV) modificado con nanopartículas de oro (CV/NPAu), depositadas mediante cronoamperometría a un potencial de 0.550 V vs SCE/KCl_{sat} por 20 s en una solución de HAuCl₄ 0.5 mM preparada en HCl 0.01 M, previamente purgada con N_{2(g)}.

2.2. Caracterización electroquímica.

Diagramas de Nyquist fueron obtenidos por mediciones de IE en el intervalo de frecuencia de 10 kHz a 1 mHz y 5 puntos por década en un medio de buffer de fosfatos 0.05 M a pH 5.5, utilizando un electrodo de CV/NPAu como electrodo de trabajo con diámetro de 3 mm, electrodo de referencia de SCE/KCl_{sat} y un alambre de platino como electrodo auxiliar.

2.3. Red Neuronal Artificial.

El diseño de la red neuronal fue realizado siguiendo la metodología utilizada por Colorado D. [4]. El software comercial MATLAB fue utilizado para el tratamiento de datos, entrenamiento, validación y análisis de resultados. Las funciones tangencial hiperbólica y lineal fueron utilizadas como funciones de transferencia en la capa oculta y de salida, respectivamente, y se utilizó Levenberg-Marquardt como algoritmo de entrenamiento. El entrenamiento y validación de la RNA fue realizado considerando diferentes valores de: tiempo de adsorción de MPA, impedancia real e impedancia imaginaria; de los diferentes diagramas de Nyquist obtenidos en la caracterización electroquímica.

Resultados

El modelo de RNA se desarrolló para la determinación de valores de impedancia imaginaria ($-Z''$) en función de los diferentes tiempos de adsorción de MPA y valores de impedancia real (Z'). Función aproximación de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$-Z'' = RNA(t_{MPA}, Z'); \text{ siendo } t_{MPA} \text{ el tiempo de adsorción de MPA} \quad (1)$$

La estructura utilizada en la red consta de dos neuronas en la capa de entrada, dos neuronas en la capa oculta (número óptimo de neuronas calculado iterativamente y comprobado por los valores de coeficientes de correlación, ver Figura 1) y una neurona en la capa de salida encargada de la predicción del valor de $-Z''$. Una vez entrenada y validada la red, una expresión matemática fue obtenido para el cálculo de $-Z''$ a partir de las funciones de transferencia utilizadas y coeficientes de red (pesos y sesgos):

$$-Z'' = \sum_{j=1}^2 \left[LW_j \left(\frac{t^2}{1 + \exp(-2(IW_{j,1} \cdot t_{MPA} + IW_{j,2} \cdot Z' + b1_j))} - 1 \right) \right] + b2 \quad (2)$$

Siendo IW el peso de la entrada en la neurona j de la capa oculta, b1 el sesgo en la capa oculta, LW el peso en la capa de salida oculta y b2 el sesgo en la capa de salida. Expresión matemática aplicable en la obtención rápida y aproximación del modelo de adsorción de grupos tiol sobre las partículas de oro, con la cual es posible obtener valores máximos y mínimos para la formación de la monocapa de MPA, ya que ha periodos muy largos presentan aglomeraciones y periodos cortos pueden repercutir en una adsorción no uniforme del grupo tiol durante el ensamblaje y/o su posterior pérdida durante la limpieza, almacenamiento y uso.

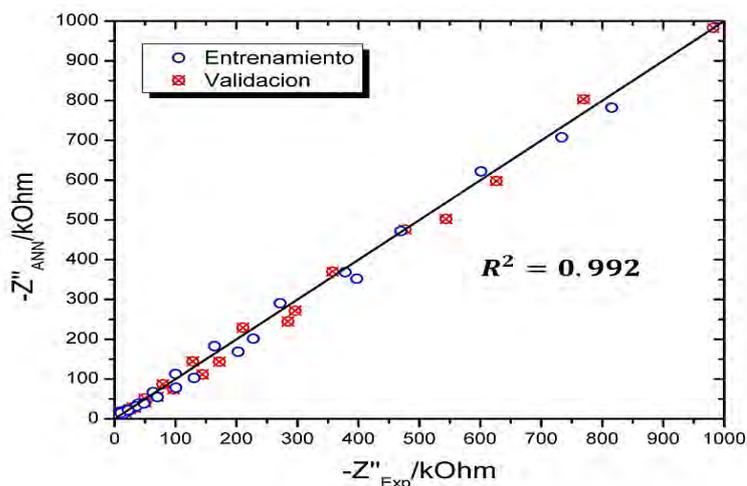


Figura 1.- Entrenamiento y validación del modelo de red neuronal por coeficientes de correlación entre los valores de impedancia imaginaria experimental y obtenidos por redes neuronales.

Figura 2 muestra una comparación entre el modelo de RNA y un modelo de CE. El circuito equivalente utilizado para la comparación y simulación de espectros de impedancia fue el circuito de Randles, grafico insertado en la Figura 2, donde C_{dl} y R_s representa la capacitancia de la doble capa y la resistencia de la solución, respectivamente; R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga y Z_w la impedancia de Warburg. Esta comparación demuestra el error, en algunos casos, del modelo de CE en la simulación de espectros de impedancia, apreciándose más claramente en las curvas sin adsorción de MPA (0 h Exp y CE), con una media geométrica (MG) de errores relativos del 8.5% (error relativo = $100\% \cdot (Z'_{CE/RNA} - Z'_{Exp}) / Z'_{Exp}$) en impedancias mayores a 300 kOhm. Esta zona de baja frecuencia es la localización principal de la divergencia de los valores calculados por CE, contrario al modelo de RNA con una MG de errores menor a 3.8% en impedancias reales superiores a 100 kOhm.

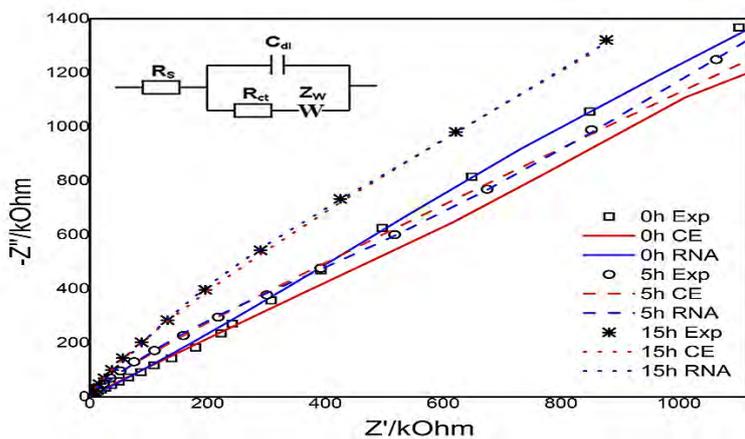


Figura 2.- Comparación de los diagramas de Nyquist experimentales (Exp), simulación por Randles (CE) y modelo de red neuronal artificial (RNA) a diferentes tiempos de inmersión en MPA.

Conclusiones

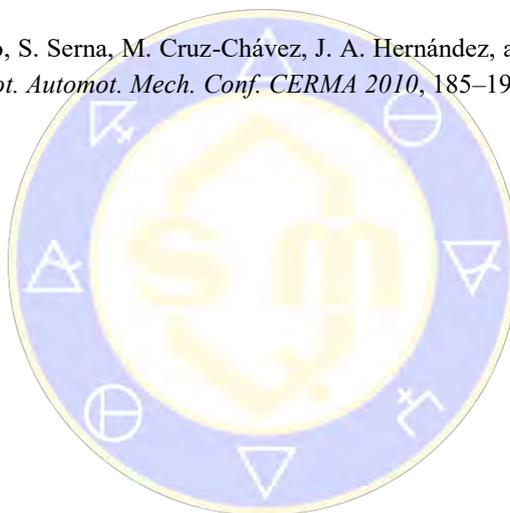
Este estudio propone un modelo basado en RNA para la predicción de la adsorción de MPA en la formación de SAMs y su caracterización superficial directa utilizando curvas de Nyquist, esto en función de dos diferentes variables: tiempo de adsorción de MPA e impedancia real, manteniendo el tiempo de deposición de NPAu constante. Dicho modelo fue validado estadísticamente calculando coeficientes de correlación ($R^2 > 0.98$) entre los datos experimentales y simulados. Comparaciones con un modelo de CE comprobó que el modelo propuesto tiene una capacidad de simulación superior al circuito de Randles, frecuentemente

utilizado en estudios de IE. En un posterior trabajo se propone una combinación de ambos métodos para simulación y caracterización de diagramas de impedancia, simulación de diagramas de impedancia por medio de RNA y cálculo de los parámetros físicos: resistencias, capacitancias y elementos de fase constante por CE.

Dichas observaciones concluyen la posibilidad de utilizarse un modelo basado en RNA para predicción de espectros de impedancia electroquímica en diferentes sistemas electroquímicos, sin necesidad de un conocimiento previo o análisis de los fenómenos involucrados en el sistema; así como una opción viable en la formación de monocapas de enlace sustrato-tiol, principalmente monocapas mixtas.

Referencias

- [1] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, **29**, 2014.
- [2] S. Raj and R. Ravi, *Bull. Electrochem.*, **15**, no. 12, 552–555, 1999.
- [3] M. C. Palancar, J. M. Aragón, and J. S. Torrecilla, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, no. 7, 2729–2740, 1998.
- [4] D. Colorado-Garrido, S. Serna, M. Cruz-Chávez, J. A. Hernández, and B. Campillo, *Proc. - 2010 IEEE Electron. Robot. Automot. Mech. Conf. CERMA 2010*, 185–190, 2010.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio del efecto de la resistividad en el proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en mortero y concreto.

Duina Guadalupe Reyes Chan¹, Jesús David Sáenz López², Víctor Manuel Jesús Moo-Yam², Tezozomoc Pérez López², José Trinidad Pérez Quiroz³. ¹Facultad de Ciencias Químico Biológicas, UAC, ²Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, C.P. 24030, San Francisco de Campeche, Campeche, México. ³Instituto Mexicano del Transporte. Carretera El Colorado - Galindo Km. 12, Col. San Fandila, 76703 Pedro Escobedo, Qro.

*Email: al044582@uacam.mx

Resumen

Muestras de concreto y mortero con varillas de acero de refuerzo embebidas, fueron elaboradas con agua purificada, relación agua/cemento 0.45, con curadas durante 28 días y expuestas en condiciones de laboratorio. Durante 10 meses, se realizaron mediciones de resistividad eléctrica

. Las técnicas utilizadas para la medición de la resistividad muestran una buena correlación y una tendencia similar; destacando que un prototipo de instrumentación virtual (PIV) presenta los resultados de resistividad con menos dispersión y las lecturas más estables. Se observa una buena correlación entre los resultados de resistividad y R_{tc} obtenida de la técnica de EIS, por lo cual es posible aproximarse al comportamiento del fenómeno de corrosión a través de la comparación de las mediciones de resistividad con los ensayos electroquímicos.

Introducción

La necesidad de estimar la durabilidad de estructuras de concreto reforzado ha llevado a buscar un ensayo que sea capaz de cuantificar todas las fases del proceso desde la fabricación del hormigón hasta su curado y endurecimiento. La resistividad eléctrica como inversa de la conductividad-difusividad es una propiedad del concreto que permite su control de forma no destructiva y por ello, accesible al autocontrol [1]. La resistividad es un indicador del fraguado y de la resistencia mecánica, del grado de saturación del hormigón y por ello del grado de curado y de la impermeabilidad o resistencia al ingreso de sustancias agresivas en el hormigón. Finalmente tiene una relación directa con la velocidad de corrosión al indicar el grado de humedad del hormigón [2]. Por todo ello es un parámetro que permite relacionar la microestructura con el comportamiento durable del hormigón. En el presente trabajo se pretende relacionar el fenómeno de la corrosión y la resistividad en estructuras de mortero y concreto armado y determinar si es factible estimar la condición superficial de las varillas de refuerzo embebidas en éstas a través de mediciones de resistividad y ensayos electroquímicos.

Materiales y Métodos

Se diseñaron y elaboraron dos series de probetas experimentales de 30 x15x 15 cm en forma de prisma cuadrangular. La primera serie de concreto armado con una relación a/c = 0.45. La segunda serie de mortero armado con una relación 1:2:3 agua: cemento: arena. La mitad de cada serie fue colada con la adición de 3.5% de NaCl en el agua de amasado. En cada probeta se embebieron dos varillas de acero de refuerzo a 2.5 cm de la superficie. (Figuras 1 y 2)

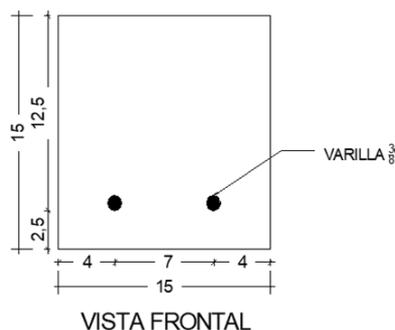
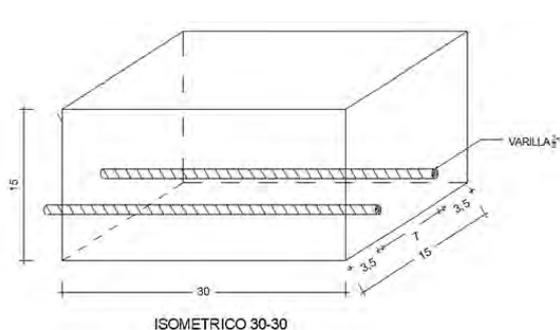


Figura 1. Diseño de probetas experimentales

Figura 2. Vista frontal de probetas experimentales

Fueron elaboradas paralelamente series de cilindros de dimensiones 15x30 para las diversas pruebas mecánicas. Todas las probetas fueron sometidas a curado en lechada de cal durante 28 días bajo la norma NMX-C-159-ONNCCE-2016, así como a respectivas pruebas mecánicas a los 7, 14 y 28 días posterior a la elaboración conforme la norma NMX-C-159-ONNCCE-2014. *Mediciones de resistividad.* Las pruebas de resistividad se realizaron en cada una de las probetas experimentales durante 10 meses con los equipos comerciales: Resistómetro Nilsson, Gecor-6 y un prototipo de instrumentación virtual. Antes de cada prueba se monitorearon las variables temperatura y humedad relativa del medio para tener registro de las condiciones en las que se llevaron a cabo. Las mediciones de resistividad se realizaron sobre 5 puntos a través de 3 perfiles sobre la cara superior (cara alejada de las varillas) e inferior (cara cercana a las varillas) de las probetas de concreto y mortero armado (Figura 3). *Mediciones con el Resistómetro Nilsson.* Se realizaron pruebas utilizando el Resistómetro Nilsson modelo 400 utilizado para medir resistividad en suelos con una rango de medición de hasta 1.1 MΩ. Se realizaron mediciones de 4 puntas de acuerdo a la norma ASTM G-57. El equipo Nilsson fue calibrado y probado con una resistencia estándar de 10 KΩ. *Mediciones Gecor-6.* El equipo utilizado fue el Gecor-6 modelo LG-ECM 06 de la marca James NDT Instruments. Se humectaron las probetas por una hora aproximadamente hasta la altura de las varillas. Posteriormente se realizaron las mediciones colocando el sensor de manera paralela a la ubicación de cada varilla.

Mediciones con el prototipo de instrumentación virtual. Se hizo uso de un prototipo de instrumentación virtual el cual permite realizar mediciones de resistividad.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones de EIS se realizaron con el potencióstato VERSA STAT 4 de la marca Princeton Applied Research; se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado y una placa de acero inoxidable como contraelectrodo. El barrido de la frecuencia fue desde con 10 puntos por década, como se indica en la norma ASTM G-106, G3. Posterior se hizo uso del software Zview y para la simulación y obtención de resultados (Figura 4).

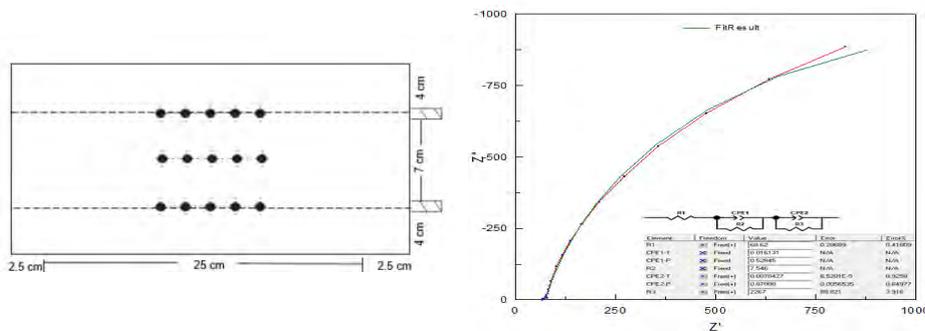


Figura 3. Diagrama de medición de resistividad.

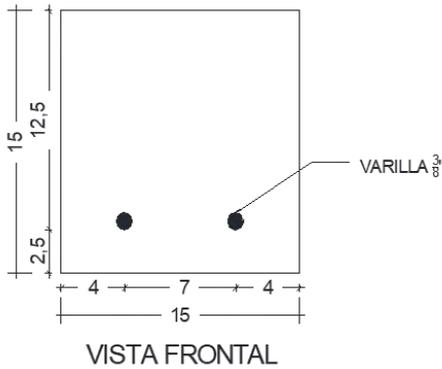


Figura 4. Diagramas de EIS.

Resultados y discusión. Se presentan los resultados de las mediciones de resistividad realizadas con los diferentes equipos (Nilsson, Gecor-6, PIV) sobre la cara inferior de las muestras de concreto armado con y sin la adición de cloruros; así como la comparación de los resultados de las mediciones de resistividad y el parámetro Rtc del mismo grupo de muestras. *Mediciones de Resistividad.* Las figuras 5 y 6 muestran las comparaciones de los resultados de las mediciones de resistividad obtenidos mediante el uso del Resistómetro Nilsson, Gecor-6 y el prototipo de instrumentación virtual. Se observa una diferencia entre los intervalos de valores de resistividad de las muestras de concreto sin cloruros (7000 – 14000 Ω .cm) y concreto con cloruros (5000 – 12000 Ω .cm). Lo anterior se atribuye a las características de la pasta cementosa y adición de los iones cloruro. En la figura 5 se aprecia que las tendencias entre las mediciones de los equipos son similares siendo el PIV el que presenta los valores menos dispersos y las lecturas más estables. En la figura 6, de igual forma la tendencia es similar entre las mediciones y tanto el Gecor-6 como el PIV presentan los valores menos dispersos y las lecturas más estables. En las figuras también se muestra un factor de correlación entre el PIV y los equipos comerciales observando que los valores son cercanos a la unidad. Por lo anterior es posible afirmar que el uso del PIV es una opción viable para mediciones de resistividad en estructuras de concreto armado.

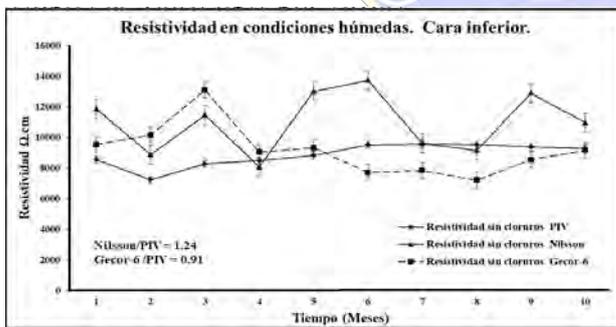


Figura 6. Comparación de resistividad. Concreto con cloruros

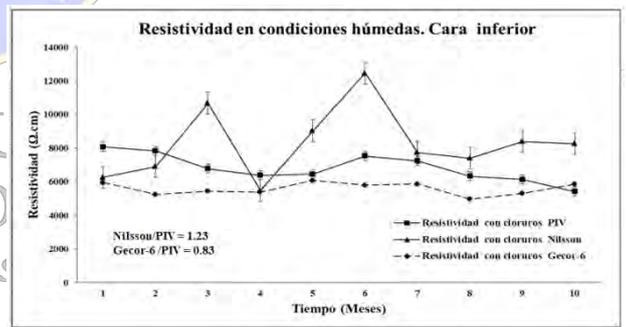


Figura 6. Comparación de resistividad. Concreto con cloruros

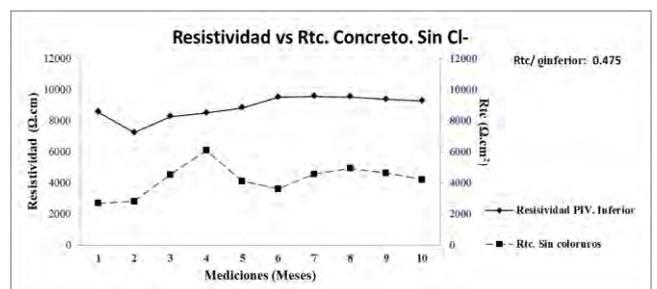
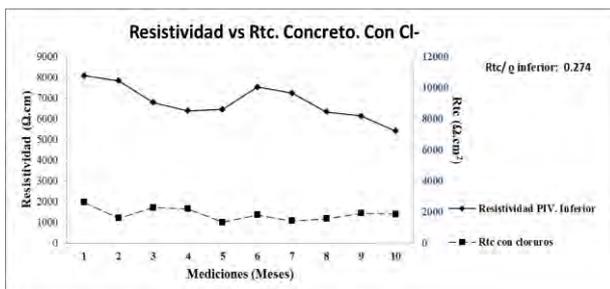


Figura 7. Resistividad vs Rtc. Concreto sin y con cloruros

Comparación de las mediciones de resistividad y R_{tc} . La Figura 7 muestra la comparación de los resultados de resistividad obtenidos mediante el PIV y los resultados de R_{tc} obtenidos de la simulación de los datos de la técnica de EIS. Se observa un mejor factor de correlación entre las mediciones de resistividad y las R_{tc} en las muestras sin cloruros (0.475), en comparación con el factor de correlación que presentan las muestras con cloruros (0.274). Lo anterior se atribuye a la presencia de los iones en la disolución poro. Comparando las tendencias de los valores de las resistividades y las R_{tc} para ambos grupos de probetas, se aprecia una tendencia opuesta en la mayoría de los puntos para las muestras sin cloruros y una tendencia similar en la mayoría de las mediciones para las muestras con cloruros. Lo anterior se atribuye a las características de la pasta cementosa y a la posible influencia de la condición superficial de las varillas de acero de refuerzo.

Conclusiones

1. Las técnicas utilizadas para la medición de la resistividad muestran una buena correlación y una tendencia similar; destacando que el Prototipo de instrumentación virtual presenta resultados con menor dispersión y las lecturas más estables por lo cual será factible su uso para la obtención de los valores de resistividad y su posterior correlación con el proceso de corrosión de las varillas embebidas en las muestras analizadas. 2. La ausencia de los iones cloruros en solución puede ser un factor importante para una buena correlación entre las variables resistivas y electroquímicas. 3. Existe una buena correlación entre los resultados de resistividad medidas con el PIV y los resultados electroquímicos (R_{tc}) por lo cual es posible aproximarse a la condición superficial de las varillas de acero de refuerzo través de la comparación de las mediciones realizadas en las muestras y el uso de los factores de correlación propuestos en la presente investigación.

Bibliografía

1. C. Andrade, R. D'Andrea. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad. Revista ALCONPAT, Volumen 1, Número 2, Mayo - Agosto 2011. 2. C. Alonso; C. Andrade. Aproximación al efecto de la resistividad del hormigón en la corrosión de armaduras embebidas en hormigón. MATERIALES DE COSTRUCCION, Vol. 37, n.º 207, julio/agosto/septiembre 1987. 3. ASTM G-57. Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method. 4. ASTM C876-09. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA. (2009).

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte del proyecto: "Estudio del proceso de corrosión de concreto reforzado elaborado con agregados calcáreos en exposición en ambiente marino tropical y ensayo acelerado de carbonatación", SEP-CONACYT No. 101891.

Evaluación electroquímica de la unión soldada disímil en acero inoxidable austenítico y acero al carbono en zona de marea para aplicaciones estructurales.

Juan Carlos Isidro Ramírez Soto¹, Duina Guadalupe Reyes Chan, Tezozómoc Pérez López¹, José Trinidad Pérez Quiroz², Miguel Martínez Madrid²

¹ Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, C.P. 24030, San Francisco de Campeche, Campeche, México. ²Instituto Mexicano del Transporte. Carretera El Colorado - Galindo Km. 12, Col. San Fandila, 76703 Pedro Escobedo, Qro.

*Email: al044582@uacam.mx

Resumen

En este trabajo, se evaluaron uniones disímiles embebidas en dos tipos de concreto con dos relaciones agua cemento (0.45 y 0.65) expuestas a condiciones de variación de marea simuladas, con el objetivo de aplicación en la restauración de infraestructura portuaria. Los metales base utilizados fueron acero ASTM A615 y acero inoxidable austenítico AISI 304 con un bisel en doble v “punta de lápiz” a 30°, usando como metal de aporte un electrodo 309L, soldados por la técnica SMAW.

Las uniones fueron evaluadas con distintas técnicas electroquímicas en un potencióstato Gamry Interfase 1000 (Potencial de corrosión y resistencia a la polarización lineal) para conocer su comportamiento con respecto a los ciclos de mojado y secado llevados a cabo en la celda de variación de marea. Se analizaron los resultados de las evaluaciones electroquímicas a 7 meses de exposición determinando que no hay una correspondencia en los resultados obtenidos con el parámetro termodinámico potencial de corrosión, que ubica a la unión soldada en la zona de 90% de probabilidad de corrosión debido a que predomina el potencial del metal más activo, mientras que los resultados de la cinética obtenidos con la técnica de resistencia a la polarización lineal corresponden a condiciones de pasividad de las varillas con valores de densidad de corriente del orden de $i_{corr} < 1E-7 \text{ A/cm}^2$, mostrando que la soldadura disímil cuenta con una alta resistencia a la corrosión en medios alcalinos.

Introducción

La preservación de la infraestructura civil en muelles es de vital importancia económica y social, puesto que brinda servicio y seguridad para el desarrollo de las sociedades. En las últimas décadas, el material de construcción más utilizado en obras civiles es el concreto reforzado, cuyas propiedades mecánicas y químicas le confieren durabilidad prolongada. Sin embargo, se han reportado casos de deterioro de concreto debido a la corrosión de varilla embebida, debido a la penetración de iones cloruros a través del concreto [1]. En investigaciones se ha visto que el acero inoxidable 304L es recomendable su uso como varilla de refuerzo en ambientes más susceptibles a la corrosión, como zonas donde estén en contacto con ambientes altamente agresivos, como zonas costeras, suelos contaminados y zonas industriales [2] [3]. Regularmente los puentes y muelles en México están contruidos con acero de refuerzo (acero al carbono), por lo cual su resistencia contra medios agresivos como zonas costeras (iones cloruros) es limitada. Existen métodos que actúan sobre la conservación de las armaduras, como la protección catódica, esta puede ser efectiva, pero requiere un mantenimiento constante por personal calificado, otro método son las armaduras recubiertas con epoxi o galvanizadas, las cuales presentan el inconveniente del deterioro que puede sufrir la capa protectora durante el transporte y la manipulación, dejando puntos susceptibles de ataque por los que la corrosión puede avanzar incluso por debajo de dicha capa. El empleo de armaduras de acero inoxidable es el único método que ha demostrado su eficacia para lograr una gran durabilidad de las estructuras de hormigón, especialmente en ambientes agresivos y en presencia de cloruros [4]. En la actualidad existen pocos estudios que evalúen el comportamiento de sustituir acero inoxidable en estructuras ya construidas como medio de reparación, dichos trabajos están en condiciones sumergidas, como por ejemplo [5] realizo

un estudio electroquímico de la unión disímil soldada en acero al carbono ASTM A615 y acero inoxidable AISI 304, en donde los resultados muestran que la rehabilitación con este tipo de soldadura es viable, debido a el comportamiento de la unión en medios básicos característicos de estructuras de concreto.

Materiales y Métodos

Se cortaron 6 tramos de 10 cm de varilla con diámetro de 1.27 cm de cada metal base a utilizar en la soldadura disímil (Acero ASTM A615 y acero AISI 304), después se maquinó un extremo de la varilla cortada, haciendo un bisel en doble V “punta de lápiz”, las dimensiones de las probetas a soldar se pueden observar en el boceto que se presenta en la Figura 1.

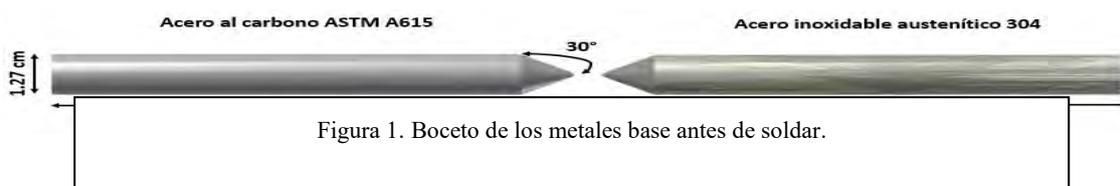


Figura 1. Boceto de los metales base antes de soldar.

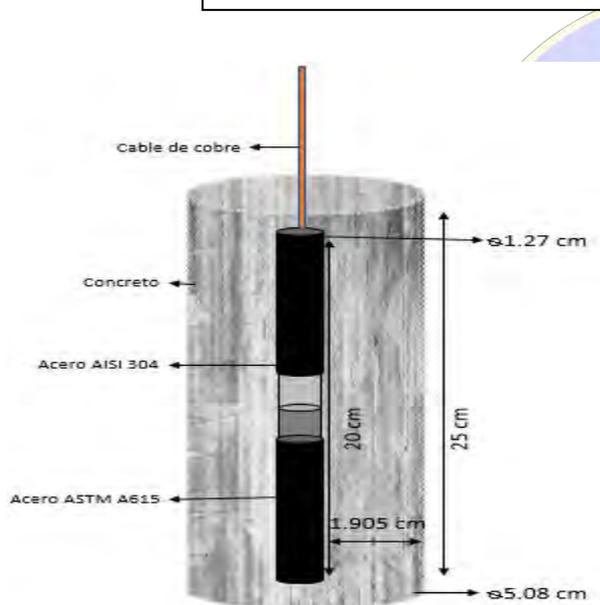


Figura 2. Boceto de las probetas embebidas

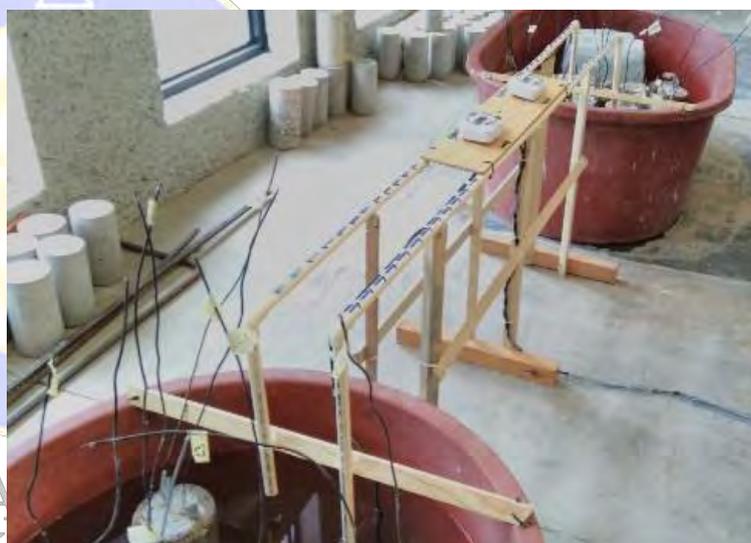


Figura 3. Celda de variación de marea

Para unir las probetas se realizaron soldaduras a tope con un electrodo 309L como metal de aporte, soldando con la técnica de soldadura por arco eléctrico con electrodo revestido (SMAW) usando una soldadora Castoli Eutectic Master NT200 AC/DC. Después de ser soldadas las varillas se les hizo una perforación de 6mm de diámetro en la parte del acero inoxidable, para ensamblar un cable de cobre calibre 12, se le colocó resina epóxica para sellar la conexión y evitar que la humedad y se forme un par galvánico. Se aisló la parte los metales base, dejando solamente la soldadura y la zona afectada por el calor expuesta. Se diseñaron y elaboraron dos series de probetas experimentales con distintas relaciones agua cemento de dimensiones de 27x10 cm diámetro en forma de cilíndrica, en la figura 2 se muestra un boceto de las probetas embebidas. La primera serie de concreto armado fue una relación $a/c = 0.45$, la segunda fue concreto con relación $a/c=0.65$. Todas las probetas fueron sometidas a curado en lechada de cal durante 28 días bajo la norma NMX-C-159-ONNCCE-2016.

La celda de simulación de variación de marea consistió en dos contenedores de plástico con capacidad 280 litros manejando 180 litros de solución de 3.5% en peso de NaCl. El agua se transporta de una celda a otra impulsada por bombas sumergibles pasando por un sistema de tuberías de PVC en un arreglo como se

muestra en la Figura 3. Para simular el aumento del agua de manera gradual se controló el encendido y apagado de las bombas utilizaron “Temporizadores” marca STEREN, programando 8 ciclos con duración de 1 minuto de encendido. Los ciclos fueron proyectados con base a las cartas de marea reportadas en la ciudad de San Francisco de Campeche, Campeche.

Mediciones electroquímicas. Las mediciones electroquímicas que se llevaron a cabo fueron: Potencial de corrosión (E_{corr}) y Resistencia a la polarización lineal (R_p). Las mediciones de R_p se realizaron con el potencióstato Gamry Interface 1000; se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (mismo utilizado en E_{corr}) y un electrodo de grafito como contraelectrodo. La medición del E_{corr} se realizó en base a la norma ASTM C876. Para la técnica de R_p se realizó un barrido de medición desde -20 mV hasta +20 mV, con una velocidad de avance de 0.125 mV/s conforme a la norma ASTM G-59.

Resultados y discusión.

Para observar las tendencias de los potenciales de corrosión de cada relación agua cemento se realizó el promedio de las probetas, nombrando como 4pro a las probetas con relación $a/c=0.45$ y 6pro a las de $a/c=0.65$. Los resultados de los E_{corr} muestran en la Figura 5, donde se observa que la variación de los potenciales tiende a zona de alta probabilidad de corrosión ($E_{corr} < -250\text{mV}$) independientemente de la relación agua cemento. Los resultados corresponden a la polarización del acero al carbono en solución de salina (-300 a -500 mV) [6] [7], mientras que los potenciales del acero AISI 304 están en el rango de (-50 a -150 mV) [8]. Los resultados sugieren que los potenciales obtenidos podrían corresponder a los potenciales del metal más activo que es el acero al carbono de acuerdo a la norma ASTM G82. Los potenciales de la unión soldada coinciden con los reportados por JT Pérez y colaboradores en 2014 [5] en donde se encuentra la misma soldadura disímil expuesta en ambientes salinos.

Los valores de R_p se usaron para obtener la densidad de corriente (I_{corr}) aplicando la ecuación de Stern-Geary, en esta se representa una constante de la pendiente de Tafel del sistema $B = 0.026$ este valor simula una condición activa de corrosión, para así conocer la I_{corr} del sistema [7] [9].

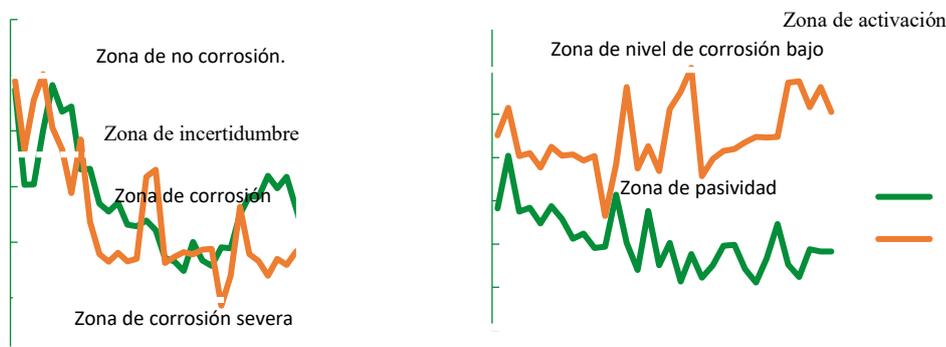


Figura 5. Resultados de potencial de corrosión vs tiempo.

Figura 6. Resultados de i_{corr} vs tiempo.

En la Figura 6 se muestra los resultados de i_{corr} vs tiempo, en donde se puede observar que los resultados se mantienen en la zona de pasividad, pero en las probetas con relación $a/c=0.65$ se ve que los valores se apegan más a la zona de nivel de corrosión bajo ($1\text{E}-7$ a $5\text{E}-6 \text{ A/cm}^2$), mientras que los resultados para las probetas con relación $a/c=0.45$ se encuentran muy por debajo del límite de pasividad ($i_{corr} \leq 1\text{E}-7 \text{ A/cm}^2$), esto garantiza que estas probetas se encuentren “pasivas” y no cuenten con problemas de corrosión. A pesar de que sus E_{corr} se encuentren en la zona de corrosión esta es una medida termodinámica, el I_{corr} es cinético, lo que puede estar pasando es que la velocidad de la reacción anódica (de oxidación del acero al

carbono) es demasiado lenta ya que se encuentra controlada por la reacción catódica (reducción de oxígeno en el acero inoxidable), y trabajos anteriores demuestran que en la superficie del acero inoxidable existe un bloqueo eléctrico parcial por parte de la capa de óxido de cromo formada en su exterior genera una resistencia específica para que la transferencia de electrones sea inferior que en el acero al carbono, donde toda su superficie es conductora [3].

Los resultados de I_{corr} obtenidos se parecen a los i_{corr} correspondientes al acero inoxidable AISI 304 reportados en la literatura ($1E-8$ a $1E-9$ A/cm²) [10], ya que la densidad de corriente para acero estructural está en el rango de ($1E-6$ a $1E-5$ A/cm²) [11].

Conclusiones

1 El E_{corr} no es un parámetro definitivo para confirmar la activación o pasivación de las varillas disímil soldada embebida, sin embargo, es factible afirmar que el valor registrado predominante es el del metal más activo. 2 Mediante la determinación de la pasividad de los resultados I_{corr} se pudo observar que el paso controlante de la reacción de corrosión ocurre en la reacción catódica, lo que hace que se retarde la anódica teniendo I_{corr} demasiado pequeños. 3 La varilla disímil soldada mantiene su pasividad en concretos con relación $a/c=0.45$ expuestos a zona de variación de marea, siendo factible la reparación con dicha unión.

Bibliografía. 1 T.Pérez, «Aplicación de la Técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en el Estudio de la Corrosión del Acero de Refuerzo Embebido en Concreto.» Programa de Corrosión del Golfo de México, 2009. 2 M. Baltazar, «Corrosion del acero inoxidable 304 como refuerzo en concreto expuesto a cloruros y sulfatos,» *Scientia et Technica* Año XIII, pp. 353-357, 2007. 3 Novoa, «Pasividad de los aceros inoxidables en hormigón,» *Armaduras de acero inoxidable*, pp. 67-80, 2013. 4 E. Medina, «Introducción,» *Armaduras de acero inoxidable*, pp. 1-22, 2013. 5 J. Perez-Quiroz, «Electrochemical Behavior of the Welded Joint Between Carbon Steel and Stainless Steel by Means of Electrochemical Noise,» *International Electrochemical Science*, pp. 6744-6750, 2014. 6 Baltazar-Zamora, «EFICIENCIA DE PRIMARIOS APLICADOS EN BARRAS DE ACERO 1018 EMBEBIDAS EN CONCRETO EXPUESTO AL AMBIENTE DE LA CD. DE BOCA DEL RIO, VER,» Congreso Nacional ALCONPAT, 2012. 7 A. Silvia Izquierdo García, «Evaluación de la corrosión de un acero embebido en morteros adicionados con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC),» *Ingeniería y Desarrollo*, vol. Vol. 31, n° 1, pp. 22-38, 2013. 8 G.Duarte, «Corrosion Behavior of Stainless Steel Rebars Embedded in Concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study,» *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 218-224, 2014. 9 Ha-Won Song, «Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures - A Review,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 2, pp. 1-28, 2007. 10 García-Alonso, «Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar,» *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1562-1569, 2007. 11 G. Santiago-Hurtado, «Electrochemical Evaluation of a Stainless Steel as Reinforcement in Sustainable Concrete Exposed to Chloride,» *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, vol. 10, pp. 2994 - 3006, 2016.

Determinación de Plomo, Cadmio y Zinc presente en tarros de barro con esmalte y sin esmalte del municipio de Tonalá, Jalisco.

José Óscar Vázquez Martínez¹, Brenda Jocelyn Hernández González¹, Jessica Lisset Lázaro Bautista¹, Rafael Gómez Barajas¹, Tania Ahtziri Vázquez Rubio¹, Jazmín del Rocío Soltero Sánchez², Bernardo Gudiño Guzmán², Edgar B. Figueroa Ochoa²

¹Departamento de Farmacobiología, Universidad de Guadalajara, CUCEI. Marcelino García Barragán #1421 esq. Calzada Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

²Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, CUCEI. Marcelino García Barragán #1421 esq. Calzada Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

josescar_vazquez@hotmail.com, jazmin.soltero@hotmail.com

Resumen

La presencia de metales pesados en utensilios para consumo humano, genera distintos daños en el organismo, principalmente daños renales y en el sistema óseo. Por tal motivo en este proyecto de investigación se determinan las concentraciones de Plomo, Cadmio y Zinc en tarros de barro con y sin esmalte, fabricados mediante el proceso de vidriado en el municipio de Tonalá, Jalisco. La metodología empleada para la cuantificación de estos metales, se basa en las Técnicas Electroquímicas Anodic Stripping Voltammetry y de Onda Cuadrada. Tomando como referencia los parámetros establecidos por la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-231-SSA1-2016, se pudo demostrar que las concentraciones obtenidas por la técnica electroquímica, en el caso del Plomo sobrepasan los límites permisibles.

Introducción

La alfarería en México es una práctica que tiene sus inicios antes de la llegada de los españoles. Luego de la conquista, las técnicas de origen Europeo se mezclaron con las técnicas nativas hasta llegar a la alfarería como se conoce hoy en día. En Tonalá, este oficio adquirió un significativo desarrollo a lo largo del tiempo, al grado de popularmente ser considerada “el Alma Mater o la cuna de la alfarería”.¹ La Greta (Óxido de Plomo) es el nombre que recibe el esmalte utilizado en alfarería.² El esmalte se presenta mezclando sílice (SiO₂) y óxido de Plomo (PbO).³ El Plomo es un metal pesado que genera intoxicaciones al contacto con el organismo, el cual pone en peligro a los productores y consumidores de piezas utilitarias para preparar, almacenar, servir o cocinar alimentos y líquidos.

La Norma Oficial Mexicana NOM-EM-004-SSA1-1999 establece como límite mínimo permisible una concentración de Plomo en sangre de 10 µg/dL. Aunque pueden presentarse síntomas desde concentraciones menores, por lo que la OMS ha declarado que no existe concentración de plomo en sangre que pueda considerarse segura.⁴ El plomo provoca varias afecciones al organismo, con efectos especialmente dañinos en los niños de corta edad y afectando principalmente las funciones dependientes de Calcio. Se distribuye por el organismo hasta alcanzar el cerebro, hígado, riñones y se deposita en dientes y huesos, donde se va acumulando con el paso del tiempo afectando diversos sistemas, como son el sistema nervioso, hematopoyético, cardiovascular, renal y reproductor.^{5,7,8}

Justificación

En la actualidad el uso del barro para decoraciones y utensilios de cocina es una tradición; especialmente en el municipio de Tonalá del estado de Jalisco, el cual es reconocido a nivel nacional como uno de los centros artesanales más importantes en México. Existe una normativa oficial para los productos de alfarería (Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2016)⁹, en la cual se especifica que éstos deben presentar un informe de laboratorio para verificar que su uso en alimentos es seguro. Sin embargo, dicha norma no describe un proceso estandarizado para la elaboración de estos productos. La ausencia de una autoridad que supervise periódicamente los procesos de elaboración y los niveles de Plomo presentes en el producto final,

da como consecuencia que cada artesano realice un método diferente de acuerdo a las enseñanzas de generaciones pasadas.

Uno de los puntos críticos de la producción es la aplicación de esmalte sobre la superficie final del utensilio, ya que debido a su composición, puede contener sustancias tóxicas, entre las cuales destaca la presencia de Plomo. Cuando el utensilio es utilizado para la cocción o almacenamiento de alimentos, el Plomo contenido es desprendido de manera imperceptible, sobre todo al introducir alimentos con características ácidas, puesto que tienen la capacidad de interactuar con él. Por lo anterior mencionado, el objetivo principal de esta investigación, es determinar la presencia de Plomo en tarros de barro con esmalte y sin esmalte producidos en Tonalá. Esto debido a su influencia en la salud, tanto del consumidor, como del productor de los mismos.

Materiales y metodología

La experimentación se dividió en parte cualitativa y cuantitativa, la cual se realizó en el laboratorio de química general, y en el laboratorio de electroquímica, respectivamente, del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías. Se trituraron las muestras de tarros con esmalte y sin esmalte, posteriormente se les realizó una digestión ácida, para eliminar nitratos, debido a que estos causan interferencia en el instrumento utilizado para la determinación de plomo cuantitativamente. En la digestión ácida se utilizaron los siguientes reactivos y materiales: agua regia 3HCl:1HNO₃ (HCl Fermont; pureza 37.1%, HNO₃ Fermont; pureza 69.1%), agua desionizada (18 Ω), NH₄OH (GOLDEN BELL Reactivos; pureza 28%), crisol de porcelana, vidrio de reloj, parrilla, matraz aforado de 10 mL.

Por otra parte, el procedimiento para determinar plomo de manera cualitativa, se realizó en un tubo de ensaye con la muestra ya digerida, agregando gotas de KI 0.5 M (Fermont; pureza 99.9%), obteniendo resultados positivos en presencia de plomo para la muestra con esmalte, formando precipitado de pequeños cristales color amarillo. De acuerdo a la NOM-231-SSA1-2016 se recomienda que el Pb y el Cd sean extraídos por lixiviación con ácido acético al 4%. Sin embargo, cuando aplicamos esta metodología a nuestras muestras, las pruebas cualitativas fueron negativas. Se realizó digestión ácida, ya que es un método más agresivo que generó exitosamente el desprendimiento del plomo en la muestra.

Para la cuantificación de Plomo, Zinc y Cadmio: se empleó la técnica anodic stripping voltammetry, ASV, y la técnica de onda cuadrada. Se utilizó un Potenciostato (PGSTAT128N marca Metrohm) y polarógrafo (Metrohm) con una celda con 3 electrodos: contraelectrodo (GCE de carbón vítreo marca Metrohm); electrodo de trabajo (electrodo de gota de mercurio MME Electrode, 663 VA Stand, Metrohm); electrodo de referencia, Ag/AgCl (concentración del Cl⁻: saturado. Metrohm). Se tomaron 500 uL de cada muestra y se añadieron 3 mL de buffer (citrato de amonio pH 4.6, 1M), finalmente se hizo el aforo con agua desionizada (18 Ω). Posteriormente se preparó una mezcla de estándar (MerckMillipore) de 10 ppm de Zinc, 10 ppm Cadmio, 10 ppm Plomo. Se añadió la muestra preparada a la celda del equipo, obteniendo la primera lectura. A continuación se realizaron tres lecturas, añadiendo 40 uL de estándar para cada una de ellas, obteniéndose un volumen de 40, 80 y 120 uL respectivamente (n=3).^{10,11} La metodología utilizada está basada en la norma alemana DIN 38406 Parte 16.¹²

Nota: La gota de mercurio utilizada no forma parte de la muestra, sino del instrumento. El mercurio generado durante la metodología se dispuso adecuadamente según la norma para residuos peligrosos (NORMA Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002, Protección ambiental-Salud ambiental-Residuos peligrosos biológico-infecciosos-Clasificación manejo).

Condiciones instrumentales.¹⁰

Tabla 1. Condiciones instrumentales ASV

Modo WE gota de mercurio	Estático (HDME)
Agitación	2000 rpm
Tiempo de purga N2	75 s
T de deposición	120 s
Potencial de deposición	-1.5 V
Tiempo de reposo	8 s
Modo de barrido	Onda cuadrada (SW)
E _{inicial}	1.2 V
E _{final}	0.1V
Paso de potencial	0.002V
Frecuencia	100 Hz
Amplitud de modulación	0.03V

Resultados

Al realizar el análisis de los datos arrojados a través del método de adición de estándar se obtuvieron los siguientes resultados:

En los gráficos 1 y 2 se muestran las curvas de calibración para Plomo y Zinc detectados en los tarros con esmalte.

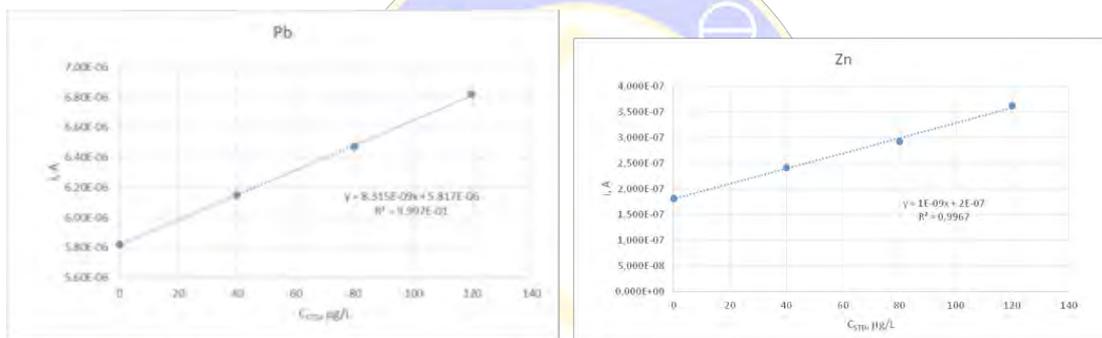


Gráfico 1. Curva de calibración para Pb.

Gráfico 2. Curva de calibración para Zn.

Tabla 2. Concentración de metales pesados (ppm) en tarros de barro.

Tarro con Esmalte	ppm	Tarro sin Esmalte	ppm	Límite en la norma (ppm)
Pb	2.8 +/- 0.2	Pb	0.35 +/- 0.13	0.5
Zn	0.48 +/- 0.13	Zn	0.38 +/- 0.25	N/A
Cd	ND*	Cd	ND*	0.25

*No detectable

La incertidumbre, fue calculada con un 95% de confianza, de acuerdo a las siguiente ecuación: ¹³

$$x = \frac{b}{m} \pm t_{\alpha, N-2} \cdot \frac{S_r}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{y}^2}{m^2 S_{xx}}}$$

Con los resultados obtenidos en la Tabla 2. Al compararse las concentraciones en ppm de Pb en la muestra, tal como lo establece la Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2016 (Gráfico 3), se encuentran fuera de especificación para los tarros con esmalte. En ambos tarros se hizo presente Zn, el cual no tiene restricciones en dicha norma. El cadmio, aunque aparece en los voltamperogramas de los Gráficos 4 y 5, no fue posible cuantificarlo, debido a la alta incertidumbre.

En el Gráfico 3, se observa la comparación de las concentraciones de los metales en ambas muestras, con resultados positivos para Plomo en ambos tarros, aunque solo los tarros con esmalte superan los valores establecidos por la NOM-231-SSA1-2016, así como resultados positivos para presencia de Zinc en ambos tarros.

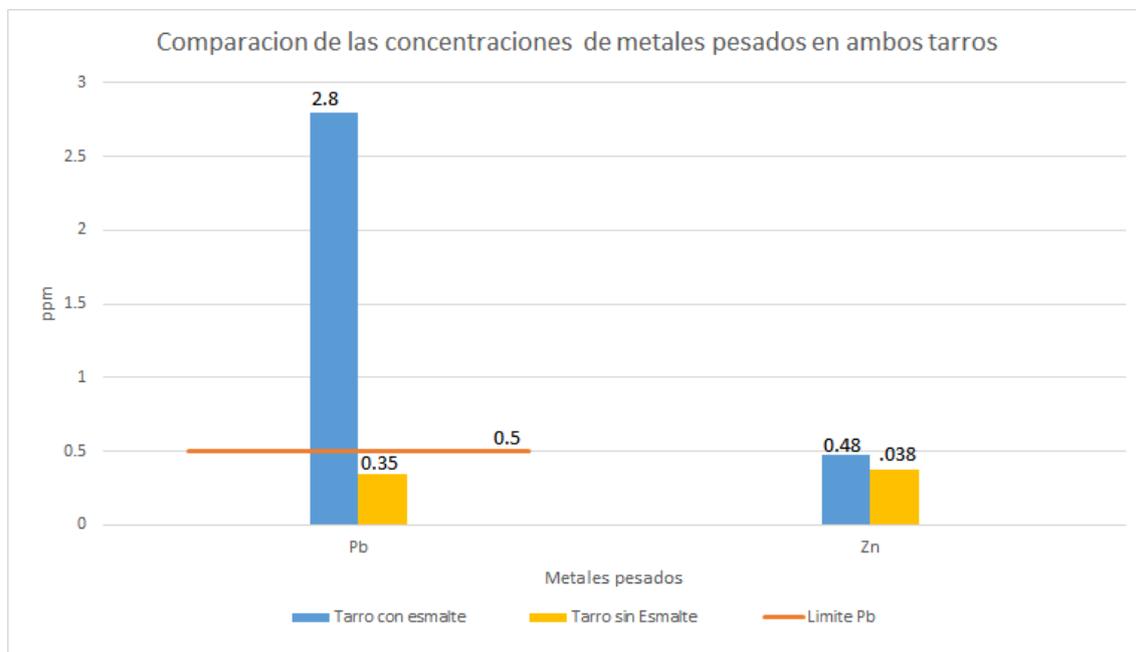


Gráfico 3. Comparación de las concentraciones de metales pesados en ambos tarros

En los Gráficos 4 y 5, se observa la concentración de la muestra analizadas con su respectivo tratamiento y adiciones correspondientes de 40, 80 y 120 μL de la mezcla estándar. Es posible observar resultados positivos para Plomo (Pb) y Zinc (Zn).

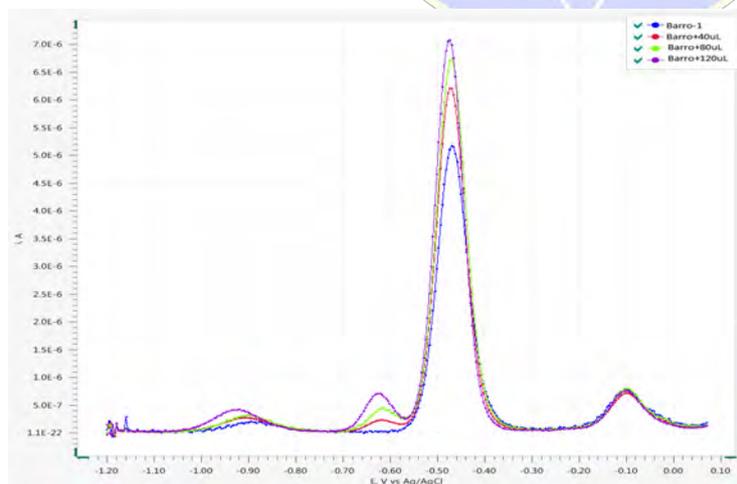


Gráfico 4. Concentraciones de Zn, Cd, Pb y Cu (este último sin poderse cuantificar debido a la falta de adición de solución estándar) con las adiciones estándar obtenidas en el tarro con esmalte.

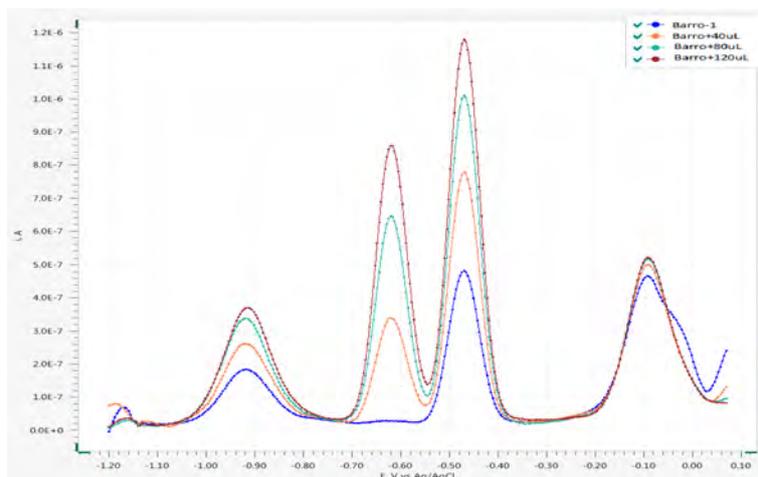


Gráfico 5. Concentraciones de Zn, Cd, Pb y Cu (este último sin poderse cuantificar debido a la falta de solución estándar), respectivamente, además de las adiciones estándar obtenidas en el tarro sin esmalte.

Discusión de resultados

A partir de los resultados obtenidos, se puede señalar que ambos tipos de tarros analizados superan los parámetros de Plomo permitidos por la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-231-SSA1-2016. Sin embargo los tarros con esmalte tienen una mayor cantidad de plomo en comparación con los tarros sin esmalte, siendo la aplicación de esmalte la causa probable de dicha diferencia en la concentración del elemento.

Estos resultados están relacionados con lo encontrado por Maritzza E. Flores, Marcela M. Idrovo y Damián V. Flores (2016) quienes en su experimentación reportaron que las piezas de alfarería vidriada superan los límites permitidos por la Norma Ecuatoriana, en la cual se establecen los mismos parámetros que en la Norma Mexicana. La diferencia con este estudio es que estos autores solo analizaron piezas con esmalte.

Conclusiones

Mediante la técnica Anodic Stripping Voltammetry (ASV) y la técnica de onda cuadrada, se logró determinar las concentraciones de Plomo y Zinc en los tarros provenientes de municipio de Tonalá, obteniéndose 2.8 ppm y 0.48 ppm respectivamente para los tarros con esmalte y para los tarros sin esmalte se obtuvo 0.35 ppm y 0.38 ppm. En el caso del Cd no se cuantificó debido a su alta incertidumbre. Los datos obtenidos resultan alarmantes, debido a que en la NOM-231-SSA1-2016 el parámetro permitido para Pb es de 0.5 ppm, el cual se tomó como referencia.

Esto nos indica un gran peligro para las personas que utilizan estos tarros de barro frecuentemente, debido a que al ser ingerido, este metal pesado comienza a distribuirse por el organismo hasta alcanzar el cerebro, hígado y riñones, además de afectar al sistema nervioso y óseo.

Bibliografía

¹Bozzano, M. (1999). "Tonalá", en: Olveda, J., Tonalá: historia y alfarería, Zapopan, Jalisco: Colegio de Jalisco. Páginas. 83-90.

²Cendejas H.S; Díaz G.A. (1974). El problema de la toxicidad en la loza artesanal mexicana. Salud Pública de México. Volumen XVI (1): Páginas 83-88.

³Fonart, &BlacksmithInstitute. (2011). Informe 2010: Plomo en la Alfarería en México. Retrieved from <http://barroaprobado.org/documentos/> [Accedió 28 Feb. 2018].

⁴Secretaría de Salud, (1999) NOM-EM-004-SSA1-1999, norma oficial mexicana de emergencia, salud ambiental. criterios para la determinación de los niveles de concentración de plomo en la sangre. Acciones

para proteger la salud de la población no expuesta ocupacionalmente. Métodos de prueba. Diario Oficial de la Federación.

⁵World Health Organization. (2018). Intoxicación por plomo y salud. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/> [Accedió 24 Feb. 2018].

⁶Quintanar Gómez, S. (2007). Transferencia de Cadmio, Plomo y Cobalto en alimentos almacenados en vasijas de barro elaboradas en cuatro municipios del estado de Hidalgo. PDF. Pachuca. Hgo.: Universidad autónoma del estado de Hidalgo. Disponible en: <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/121>

⁷Azcona-Cruz MI, Ramírez y Ayala R, Vicente-Flores G. Efectos tóxicos del plomo. RevEspMedQuir 20:72-77; (2015).

⁸ATSDR. (2016). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades | ATSDR. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/es/index.html>

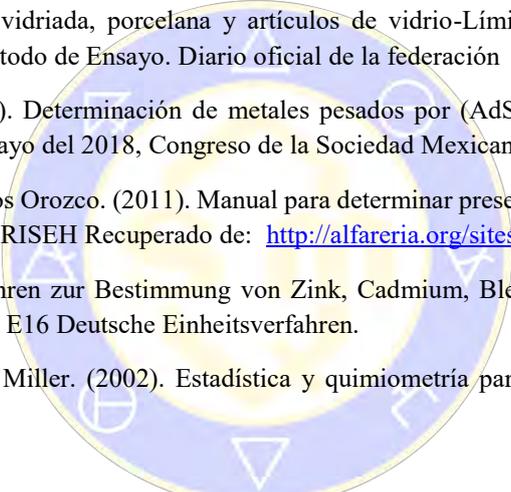
⁹Julio Salvador Sánchez y Tepoz (2016). Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2016, Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada, porcelana y artículos de vidrio-Límites máximos permisibles de plomo y cadmio solubles-Método de Ensayo. Diario oficial de la federación

¹⁰B. Gudiño-Guzmán. (2017). Determinación de metales pesados por (AdSV) en el canal de la aurora, Juanacatlán, Jalisco. 27 de mayo del 2018, Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

¹¹Biól. Rosa Gabriela Ceballos Orozco. (2011). Manual para determinar presencia de plomo en la alfarería. 25 de mayo de 2018, de COPRISEH Recuperado de: <http://alfareria.org/sites/default/files/Pruebas.pdf>

¹² DIN 38406 Part 16 Verfahren zur Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel, Cobalt mittels Voltammetrie. E16 Deutsche Einheitsverfahren.

¹³ James N. Miller, Jane C. Miller. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Educación: 4, illustrated.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Evaluación de imidazolato de 1-butil-4-propilimidazolio como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X52 en NaCl saturado con CO₂

M. Ontiveros-Rosales^{1*}, A. Espinoza-Vázquez², F.J. Rodríguez Gómez², S. Valdez-Rodríguez¹

¹Instituto de Ciencias Físicas-UNAM, Av. Universidad S/N, Col. Chamilpa, C.P. 062210 Cuernavaca, Morelos, México.

²Departamento de Ingeniería Metalúrgica-UNAM, Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, C.U., Ciudad de México, C.P. 04510, México.

*magda_or10@hotmail.com, arasv_21@yahoo.com, fxavier@unam.mx, svaldezr@icf.unam.mx

Resumen

Se evaluó al imidazolato de 1-butil-4-propilimidazolio (IBPI) en su función como inhibidor de la corrosión del acero API 5L-X52 en una disolución al 3% de NaCl saturada con CO₂ a temperatura ambiente. La eficiencia de inhibición se obtuvo por las técnicas electroquímicas de curvas de polarización (Extrapolación de Tafel) (CP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Se encontró en todos los casos que la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración del IBPI, la mejor eficiencia fue del 96% a la concentración de 50 ppm.

Introducción

El acero al carbono es un material comúnmente utilizado para la producción y el transporte de petróleo crudo y gas natural en la industria petrolera debido a sus excelentes propiedades mecánicas.¹ Durante el transporte de petróleo crudo los iones (Cl⁻, H⁺, Na⁺, OH⁻, entre otros) que migran entran en contacto con el metal debido a la descomposición de la emulsión formada por trazas de agua, sales en el aceite, medios ácidos que se utilizan en la desincrustación y la acidificación del pozo petrolero,² estimulan el proceso de corrosión. En algunos países como Estados Unidos, Japón y Gran Bretaña se han realizado estudios acerca de los costos provocados por la corrosión y se estima que está entre el 3 y 4 % de su producto interno bruto.³ Para reducir el impacto de la corrosión en el interior de ductos se utilizan inhibidores de corrosión (IC), ya que son baratos, su aplicación es sencilla y se adicionan en pequeñas cantidades. Entre los IC más utilizados durante las últimas cinco décadas se encuentran los compuestos orgánicos, debido a su alta eficiencia de inhibición y rentabilidad.⁴ Sin embargo, la extracción de crudos más pesados ha traído como consecuencia que los inhibidores que tradicionalmente se utilizaban para resolver esta problemática dejaron de funcionar adecuadamente, aunado a esto, los criterios ambientales, toxicidad, biodegradabilidad y bioacumulación, que se han establecido a nivel mundial como parámetros que determinan la viabilidad de fabricación y aplicación de productos químicos en la industria petrolera, ha traído como consecuencia que una serie de estos productos sean descontinuados del mercado. Dentro de las nuevas alternativas con potenciales aplicaciones como inhibidores de corrosión (IC) se encuentran los líquidos iónicos (LIs), que poseen nula o prácticamente nula presión de vapor, lo que los hace amigables con el medio ambiente y presentan un amplio rango de estabilidad térmica.

Materiales y métodos

Las pruebas electroquímicas se realizaron empleando una celda de vidrio convencional de tres electrodos: como electrodo de referencia fue el de Calomel saturado con cloruro de potasio, como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de trabajo el acero API 5L X52 (ET). Las pruebas de CP se realizaron con un barrido a sobrepotenciales de ± 300 mV con respecto al potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. Las pruebas de EIS se realizaron en un intervalo de frecuencia de 100,000 a 0.01 Hz, utilizando una amplitud sinusoidal de ± 0.01 V, y el software EC-Lab V11.20 en un potenciostato modelo SP-300 de BioLogic Science Instruments acoplado a una computadora.

Discusión de resultados

A continuación se muestran los datos de las curvas de Tafel obtenidas para el compuesto IBPI a las diferentes concentraciones evaluadas de este inhibidor en las disoluciones al 3% de NaCl saturadas con CO₂ a temperatura ambiente. Se observa que existe un efecto sobre la parte catódica y anódica de la curva de polarización, generando una disminución en la densidad de corriente en función del incremento de la concentración de IC. Los productos de corrosión FeO, Fe(OH)₂ y la formación de FeCO₃ sobre el metal expuesto al medio corrosivo también contribuyen a la disminución en la velocidad de corrosión.⁵ Se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hacia zonas más nobles a las concentraciones de 10, 20, 50 y 100 ppm, lo que implica una condición más oxidante en el ET⁶ y una mayor barrera a la disolución.⁷

En la Tabla 1 se muestran los parámetros electroquímicos: pendiente anódica (ba), catódica (bc), potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) para los medios evaluados. En la literatura se reporta que, si el desplazamiento del E_{corr} es superior a 85 mV con respecto al del blanco, el inhibidor puede clasificarse como catódico o anódico, de lo contrario es de tipo mixto.⁸ Bajo este criterio se puede observar que la adición de IBPI provoca un cambio en los valores de E_{corr} de los sistemas inhibidos en relación con la solución desinhibida <85 mV clasificándolo como inhibidor mixto hasta la concentración de 50 ppm. Sin embargo, a la concentración de 100 ppm de IBPI, la diferencia entre estos potenciales es de 126.4 mV, por lo que este compuesto actúa como un inhibidor anódico a esta concentración.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de la polarización potenciodinámica sobre el acero API 5L-X52 sumergido en disoluciones al 3 % de NaCl saturadas con CO₂ en presencia y ausencia de IBPI como IC

Concentración (ppm)	E _{corr} (mV)	ba (mV)	bc (mV)	V _{corr} (mm/año)	i _{corr}	Eficiencia (%)
0	-709.8	52.8	403.0	0.40	34.8	-
10	-694.9	63.9	156.4	0.07	6.2	82.1
20	-631.8	46.8	229.6	0.03	3.3	90.6
50	-627.6	52.6	183.1	0.01	1.1	96.8
100	-583.4	41.4	221.4	0.02	2.2	93.7

En la Figura 1a, se observa que a las concentraciones de 0 y 10 ppm, en la región de frecuencia intermedia, hay una relación lineal entre log |Z| y log f, donde el valor de la pendiente es inferior a -1; a estas concentraciones se tiene sólo un máximo en ángulo de fase (Figura 1b). Sin embargo, para las concentraciones de 20, 50 y 100 ppm se observan dos cambios de pendiente en el rango de frecuencias intermedias (Figura 1a), atribuidas a dos constantes de tiempo (Figura 1b). El valor del ángulo de fase es inferior a 80° en todos los casos, esto indica que la capa de óxido e inhibidor adsorbido no tiene una naturaleza capacitiva. En la región de bajas frecuencias a medida que se incrementa la concentración del IBPI los valores del log |Z|, que están relacionados con la resistencia total del sistema, muestran una tendencia a incrementarse atribuyéndose a la adsorción del IC.

Tabla 2. Datos obtenidos con espectroscopía de impedancia electroquímica sobre el acero API 5L-X52 sumergido en disoluciones al 3 % de NaCl saturadas con CO₂ en presencia y ausencia de IBPI como IC

C (ppm)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} (Ωcm^2)	N	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_f (Ωcm^2)	R_{Total} (Ωcm^2)	Eficiencia (%)
0	5.2	0.8	713.9	323.1	-	-	-	323.1	
10	5.2	0.8	132.8	1547	-	-	-	1547	79.1
20	4.3	0.9	5.8	2500	0.5	197.9	118.2	2618.2	87.7
50	4.4	0.8	33.9	5327	0.6	937.5	970.7	6297.7	94.9
100	4.9	0.7	88.5	3833	0.6	682.6	285.7	4118.7	92.2

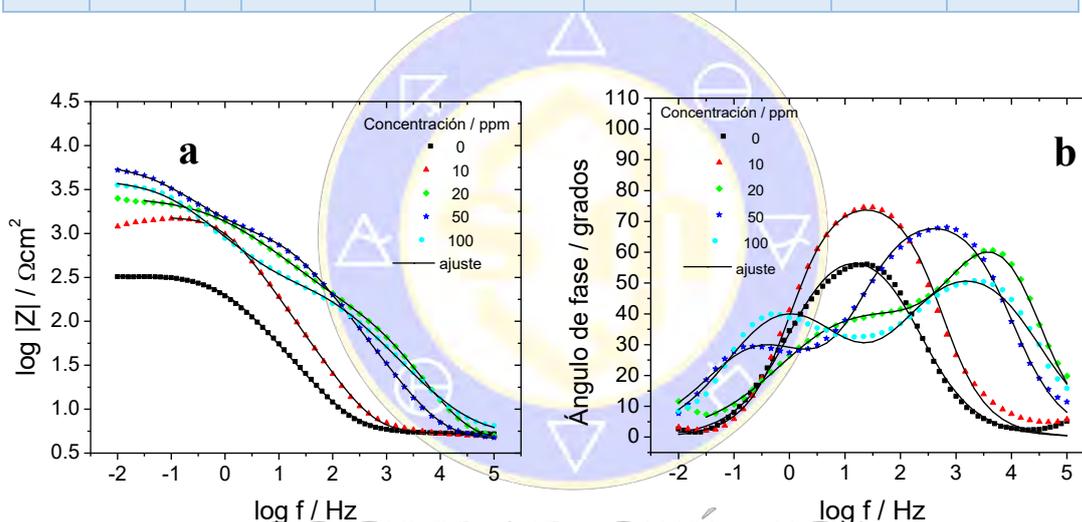


Figura 1. Diagrama de Bode de acero API 5L X52 inmerso en 3% de NaCl saturado con CO_2 a diferentes concentraciones de IBPI

En el diagrama de Nyquist, Figura 2, se observa que a medida que se incrementa la concentración del IC en el medio corrosivo, el diámetro del semicírculo aumenta, mostrando la adsorción del inhibidor de corrosión. A valores de frecuencia bajos, para el medio con 10 ppm de IBPI, se observa la formación de un bucle inductivo, debido a la adsorción de especies intermedias, como FeOH , que provocan un proceso de difusión finito, con la concentración de 20 ppm de IBPI se observa un proceso de difusión semiinfinito (difusión de Warburg).⁹

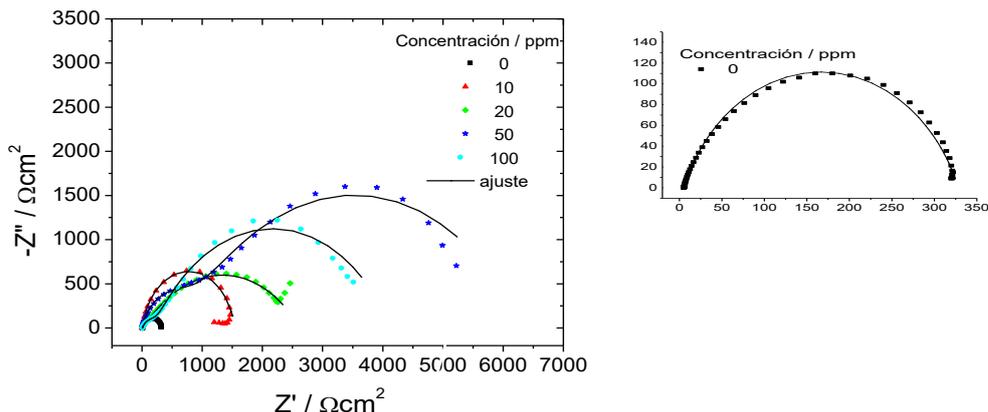


Figura 2. Diagrama de Nyquist obtenidos sobre el acero API 5L-X52 sumergido en disoluciones al 3 % de NaCl saturadas con CO_2 en presencia y ausencia de IBPI como IC

En la tabla 2 se muestran los datos obtenidos por EIS. Para el ajuste del sistema se utilizó un circuito $R_s(QR_{tc})Q_fR_f$, que incluye: elemento de fase constante (Q), resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), resistencia de la solución (R_s), resistencia (R_f) y elemento de fase constante de la película Q_f . Los dos últimos elementos relacionados con la adsorción de las moléculas de IBPI en la superficie del acero. Se observa que el valor de la capacitancia de la doble capa (Cdl_1) se redujo como resultado del aumento del grosor de la doble capa eléctrica con la presencia del inhibidor. Esto se puede atribuir al cambio de las moléculas de agua en las proximidades de la superficie de acero al carbono por las moléculas inhibidoras adsorbidas, que forman una capa protectora adherente en la superficie del ET que disminuye la constante dieléctrica local de la interfaz acero/solución de carbono.⁹

Conclusión

El imidazolato de 1-butil-4-propilimidazolío tiene altos valores de eficiencia de inhibición indicando que disminuye el proceso de corrosión y su eficiencia depende de la concentración de éste en el medio corrosivo.

Bibliografía

Informe anual 2016, Petróleos mexicanos, 2017.

Liao LL, Mo S, Luo HQ, Feng YJ, Yin HY, Li NB. Corros Sci 2017;124:167–77.

Fondo Monetario Internacional. "Costs, Real-time Monitoring System" Launched to Reduce Corrosion. Corrosion prevention & control. 1, 2012, Vol. 44.

Muralisankar M, Sreedharan R, Sujith S, Bhuvanesh NSP, Sreekanth A. N(1)-pentylisatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. J Alloys Compd, 2017, 695, 171–82.

Li Yongjuan, Zhang Dun, Wu Jiajia, Journal of Ocean University of China, 9, 2010, 239.

Gerengi H, Ugras HI, Solomon MM, Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate for low carbon steel, J Adhes Sci Technol 30 (21), 2016, 2383–2403.

Husnu Gerengi, Moses M. Solomon, Saviour A. Umoren, H. Ibrahim Ugras, Mesut Yildiz, Pawel Slepski, Improved Performance of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate at Steel/HCl Interface by Iodide Ions, Journal of Bio and Corrosion, 2018, 4-12.

He X, Jiang Y, Li C, Wang W, Hou B, Wu L, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0 M HCl solution, Corros Sci 83 (1), 2014, 124–136.

L. Xiong, Z. He, S. Han, J. Tang, Y. Wu, X. Zeng, Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol, Tribol. Int., 104, 2016, 98-108.

La Akaganeita (β -FeOOH), el producto de corrosión más agresivo del acero y sus interesantes propiedades.

F. Corvo¹, A. Castañeda², C. Valdés², E. Pech¹, P. Maldonado³

¹-Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039, e-mail: frecorvo@uacam.mx

²-Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC), CP 6412, La Habana, Cuba.

³-Facultad de Ciencias Químico-Biológicas; Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039.

Resumen

La akaganeita es un producto de corrosión secundario que se forma durante la corrosión atmosférica del acero en zonas de muy alta salinidad. Al iniciarse su formación se alcanza una velocidad de corrosión atmosférica extrema que puede sobrepasar los 5 kg/m² de acero por año. Es posible que la aceleración de la corrosión que provoca se deba a una posible hidrólisis ácida en el interior de la capa de productos de corrosión donde resulta difícil la llegada del oxígeno. Es el oxihidróxido de Fe (III) que muestra mayor facilidad para la reducción electroquímica y tiene una elevada área superficial. Dadas sus características tiene posibilidades de uso como adsorbente, como nanopartícula y recientemente se investiga su posible uso en baterías de Litio.

Introducción

La akaganeita es un producto secundario de la corrosión del acero que se forma en atmósferas de muy alta salinidad, generalmente cuando se reporta una deposición media anual de iones cloruro superior a 300 mg/m²d [1]. La formación de la akaganeita comienza a partir de que se consolida una capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero, aproximadamente a partir de seis meses o más de exposición al ambiente. Coincidentemente, ocurre una fuerte aceleración de la velocidad de corrosión que puede alcanzar valores de 5 kg/m² anual de acero o superior.

Entre los oxihidróxidos de Fe (III) es el producto que muestra una mayor facilidad de reducción electroquímica [2] lo que constituye un índice de su mayor capacidad de oxidación con respecto a los restantes oxihidróxidos: α -FeOOH (goetita), γ -FeOOH (lepidocrocita) y δ -FeOOH (feroxyhita). Su fórmula química (no estequiométrica) es FeO_{0.833}(OH)_{1.167}Cl_{0.167}. En contraste con los otros oxihidróxidos, posee una estructura tipo heulandita conteniendo canales en los cuales los iones cloruros están estabilizados por puentes de hidrógeno.

Todos los productos de corrosión del acero son materiales porosos de bajo costo con determinado comportamiento electroquímico y pueden ser empleados en diferentes procesos tales como adsorbentes, catalizadores y en forma de partículas nanométricas. El presente trabajo pretende vincular el papel de la akaganeita en la corrosión del acero, el proceso de formación de la akaganeita y su utilidad como adsorbente, catalizador, como nanopartícula e incluso su posible uso en celdas de producción de energía.

La corrosión atmosférica en zonas de alta salinidad

Los productos de corrosión atmosférica del acero por lo general forman una capa con determinado grado de protección sobre la superficie de este metal. En atmósferas muy agresivas, como las zonas costeras de alta salinidad, esta capa de óxidos formada no muestra grado de protección alguno, sino que a partir de determinado momento en que se consolida la capa hay un incremento abrupto de la velocidad de corrosión.

En la siguiente tabla 1 se muestra [3] el comportamiento de probetas de acero de bajo carbono expuesto a diferentes distancias de la costa en una zona portuaria en desarrollo del norte-occidente de Cuba:

Puede notarse como a 20 m de distancia de la costa, donde habitualmente se alcanzan valores de salinidad superiores a 300 mg/m²d la velocidad de corrosión aumenta extraordinariamente con respecto a los otros puntos de evaluación.

Tabla 1. Corrosión anual del acero a diferentes distancias a la costa y categoría de corrosividad según Norma ISO 9223.

Distancia a la costa (m)	Corrosión anual del acero (g/m ²)	Categoría de corrosividad según ISO9223
20	3 500.00	CX Extrema
4 110	263.69	C5 Muy alta
4 944	273.39	C5 Muy alta
5 443	398.17	C5 Muy alta
6 035	272.46	C5 Muy alta
6 294	312.54	C5 Muy alta
8 485	305.65	C5 Muy alta

La síntesis química de la akaganeita es un proceso bastante sencillo, consiste en hidrolizar cloruro férrico y mantenerlo a 70°C durante 2 a 6 horas [4]. Se filtra la suspensión y se seca al aire dando como resultado cristales de akaganeita. Teniendo en consideración que la síntesis se realiza a partir de cloruro férrico, un compuesto muy corrosivo para el acero por su hidrólisis ácida y la presencia de cloruros, es muy posible que uno de los efectos de alta corrosividad provocados por la akaganeita sea su hidrólisis ácida. Nishimura et al. [5] mostraron que la akaganeita era no solo el oxihidróxido electroquímicamente más activo, sino que también es fácil reducirlo a un óxido amorfo intermediario en presencia de humedad, lo que sugiere que el efecto de este oxihidróxido en la corrosión del acero puede ser el aumento de la reacción catódica. Esa reacción catódica pudiera ser la reducción de iones hidrógeno. Se reporta que el pH de la suspensión acuosa del β -FeOOH es de alrededor de 2 [6]. Es perfectamente conocido que el principal oxidante en corrosión atmosférica es el oxígeno del aire pero en este caso teniendo en cuenta que la akaganeita se forma en la parte más profunda de la capa de óxido, donde resulta más difícil la llegada del oxígeno y dada su hidrólisis ácida, pudiera ocurrir que el proceso acelerado de corrosión del acero en dichas condiciones ocurra en un medio ácido localizado.

Posibles usos de la akaganeita.

Como materiales porosos, todos los productos de corrosión del acero pudieran ser utilizados como adsorbentes, pero teniendo en consideración la actividad electroquímica y la alta área superficial determinada por BET de 88.61 m²/g con respecto, por ejemplo, a la goetita (39.23 m²/g), se reporta una mejor adsorción del ácido silícico en la akaganeita en comparación con la goetita [4]. Se ha comprobado que las nanopartículas de akaganeita constituyen un excelente adsorbente para la remoción de Cr (VI) y probablemente otros metales pesados [7].

Se reportan los primeros estudios que permitirían utilizar nanocristales de akaganeita como ánodo en la foto-oxidación del agua [8]. De igual forma existen perspectivas de uso de la akaganeita en la composición de baterías de Litio [9-10]

Conclusiones

La akaganeita es un producto de corrosión que, al formarse, provoca una violenta aceleración de la velocidad de corrosión del acero. Las causas de esta aceleración pudieran ser debidas a la generación de iones hidrógeno en los sitios de la capa de productos de corrosión donde se forma dicho oxihidróxido, a pesar de que el oxidante tradicional de la corrosión atmosférica es el oxígeno del aire.

La alta reactividad electroquímica de la akaganeita y su también alta área superficial hace que tenga perspectivas ya comprobadas como adsorbente y en su uso en suspensión como nanopartícula. Recientemente se ha comenzado a investigar la akaganeita como posible componente de baterías de Litio. Los resultados confirman lo planteado en la literatura.

Bibliografía

D. de la Fuente, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J.A. Jiménez, M. Morcillo, Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques, *Corrosion Science* 110 (2016) 253–264.

V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse, Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron, *Corrosion Science* 48 (2006) 2050–2063.

A. Castañeda, C. Valdés, F. Corvo, Atmospheric corrosion study in a Harbor located in a tropical island, “Materials and Corrosion”, en prensa.

G. Naren, H. Ohashi, Y. Okaue, T. Yokoyama, Adsorption kinetics of silicic acid on akaganeite, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 399, pp.87-91, 2013.

H. Xiaoa, W. Ye, X. Song, Y. Wang, Y. Ma, Y. Li, Determination of the key parameters involved in the formation process of akaganeite in a laboratory-simulated wet-dry cyclic process, *Corrosion Science* 128 (2017) 130-139.

N. G. Holm, M. J. Dowler, T. Wadsten, G. Arrhenius, βFeOOH . Cln, (akaganeite) and Fe_{1-x}O (wustite) in hot brine from the Atlantis II Deep (Red Sea) and the uptake of amino acids by synthetic $\beta\text{-FeOOH}$. Cln, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, pp. 1465-1470, 1983.

S. Obregón, R. Mendoza-Reséndez, C. Luna, Facile Synthesis of Ultrafine Akaganeite Nanoparticles for the Removal of Hexavalent Chromium: Adsorption Properties, Isotherm and Kinetics, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 17, 4471–4479, 2017.

T. L. Shelton, B. L. Bensema, N. K. Brune, C. Wong, M. Yeh, F. E. Osterloh, “Photocatalytic water oxidation with iron oxide hydroxide (rust) nanoparticles.” *J. Photon. Energy* 7(1), 012003 (2016).

X. Z.hang.; Y. Gelatin, Assisted Wet Chemistry Synthesis of High Quality $\beta\text{-FeOOH}$ Nanorods Anchored on Graphene Nanosheets with Superior Lithium-Ion Battery Application. *RSC Adv.* 2016, 6 (21),17504–17509.

M. Zou.; W. Wen.; J. Li.; Lin, Y.; H. Lai.; Z. Huang. Nano-Crystalline $\beta\text{-FeOOH}$ Mixed with SWNT Matrix as a Superior Anode Material for Lithium Batteries. *J. Energy Chem.* 2014, 23 (4), 513–518.

Formación del puente de hidrógeno intermolecular durante la transferencia de electrones acoplado a transferencia de protón en α -hidroxiquinonas.

Hernández-Pérez, Fidel, Frontana Carlos*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Subdirección de Electroquímica, Materiales y Sensores, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, CP 76703,

*cfrontana@cideteq.mx

Resumen

En este trabajo se realizó el análisis voltamperométrico de una serie de α -hidroxiquinonas naturales (2-hidroxi-1,4-naftoquinona **1**, Perezona **2**, Horminona **3**, 7 α -O-metil-conacytona **4** y taxodiona **5** con la adición de una fuente externa de donadores de protón (Ácido salicílico, pKa (en DMSO=6.7)). Los resultados muestran que, además de presentarse casos típicos de autoprotónación para todos los compuestos, en las moléculas **3** y **4**, al adicionar el donador externo, se observó la aparición de una señal voltamperométrica a un valor de potencial menos negativo que al pico de autoprotónación, la cual fue atribuida a la reducción de un complejo (QH•••HD). La formación de este complejo mediante interacciones con grupos hidroxilo en las estructuras tipo abietano correspondientes se validará mediante un análisis teórico.

Introducción

El estudio de procesos de reducción de α -hidroxi quinonas naturales y de sus reacciones químicas acopladas, como la formación de puentes de hidrógeno y la transferencia de protón, es un tema de interés debido a que estos fenómenos controlan el mecanismo de conversión de energía en sistemas naturales [1-2], incluyendo la fotosíntesis y la respiración celular. Esta familia de quinonas posee actividad biológica, la cual está relacionada a los potenciales redox de los radicales electrogenerados durante la transferencia electrónica [3]. La reducción de α -OH's favorece la formación del radical semiquinona y posteriormente la generación de un radical dianión. Los mecanismos de reacción propuestos para dichas etapas son del tipo ECE/DISP en el caso de los compuestos 2-hidroxi-1,4-naftoquinona y Perezona mientras que la reducción de Horminona se lleva a cabo por un mecanismo ECE-DISP2 [4]. Desafortunadamente el mecanismo ECE-DISP está influenciado por un proceso de autoprotónación generado por la presencia del grupo OH ubicado en las posiciones C-2 y C-3 de las quinonas [5]. Sin embargo, una manera de contrarrestar el efecto de las reacciones de autoprotónación es mediante la adición de donadores de protón externos

El empleo de ácidos con diferentes valores de pKa ha generado la formación de nuevas especies, así como el planteamiento de nuevas rutas mecanísticas para la descripción de los fenómenos involucrados [6,7]. En este trabajo es presentado un estudio electroquímico sistemático en DMSO de una serie de α -hidroquinonas naturales (2-hidroxi-1,4-natoquinona, Horminona, Perezona, 7 α -O-metil-conacytona y taxodiona) mediante la adición de concentraciones de ácido.

Metodología

Se prepararon disoluciones de trabajo 0.001 mol L⁻¹ de α -hidroxiquinonas naturales: 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (**1**, Aldrich), Horminona (**2**), Perezona (**3**), 7 α -O-metil-conacytona (**4**), taxodiona (**5**) disueltos en DMSO (ACROS Organics libre de agua y sobre tamiz molecular / 0.1 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Fluka, secado a 105°C durante 24 horas previo a cada experimento). Para cada compuesto se realizó su caracterización voltamperométrica de su primer y segundo proceso de reducción empleando para ello una fracción de la disolución de trabajo y con el resto se prepararon disoluciones patrón de ácido salicílico 0.2 mol L⁻¹. Inmediatamente caracterizado el compuesto, a la disolución y en el mismo experimento, se le hicieron adiciones del stock para formar disoluciones con distintas concentraciones de ácido salicílico en un intervalo de 0.0001 a 0.1 mol L⁻¹. Posteriormente se obtuvo el voltamperograma correspondiente a cada dilución, a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹. Para las determinaciones electroquímicas se utilizaron un electrodo de trabajo de carbón vítreo (A=0.0079 cm²), el cual, antes de obtener cada voltamperograma se pulió con una suspensión de polvo de diamante, un electrodo no acuoso de Ag|Ag⁺ 0.01 mol L⁻¹/DMSO y un alambre de platino como referencia. Los

experimentos se mantuvieron bajo atmosfera inerte mediante la saturación de nitrógeno de alta pureza (Praxair 5.0). Los experimentos de voltamperometria cíclica se realizaron en un potenciostato PGSTAT AUTOLAB 302N interconectado a una computadora. La compensación de caída óhmica se realizó mediante retroalimentación positiva. El análisis teórico se realizó mediante simulaciones voltamperométricas con el software DigiElch 3.0.

Discusión de resultados

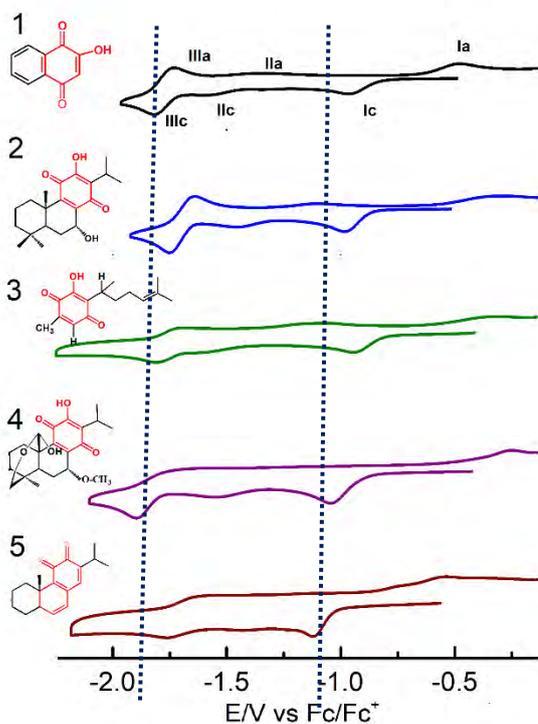
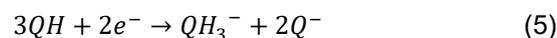
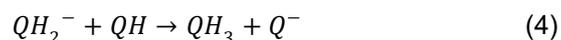
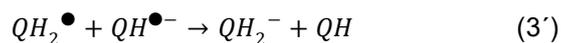
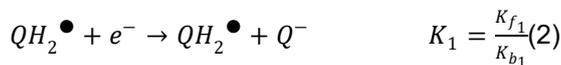


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 1 mM de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona 1, Horminona 2, Perezona 3, 7α-O-metil-conacytona 4 y taxodiona 5 obtenidos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo (A=0.0079 cm²) en 0.1 M Bu₄NPF₆/DMSO a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹

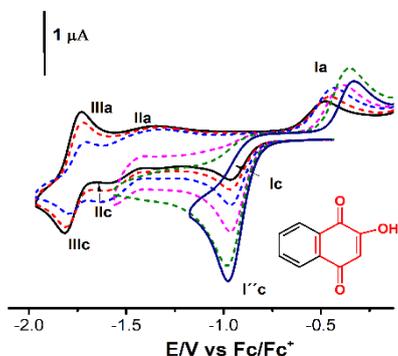
El comportamiento electroquímico general de las α-OH's (1-5) en ausencia de ácido salicílico se muestra en la Figura 1. La reducción de estos compuestos, presentan tres señales denominadas como Ic, IIc y IIIc. La señal I corresponde a la formación del radical anión o semiquinona (Q^{•-}), la señal IIc está asociada a la reducción de la semiquinona desprotonada que se origina del primer proceso de reducción y la señal IIIc se atribuye a la generación del radical dianión (Q^{2•-}).

Los datos de potencial (E) obtenidos del análisis voltamperométrico de α-OH's se muestran en la Tabla 1. Los potenciales de reducción de los compuestos 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, Horminona y Perezona se encuentran a potenciales menos negativos comparado con los compuestos 7α-O-metil-conacytona. La diferencia en los valores de pico de potencial para las señales Ic y Ia incrementa con el número de anillos fusionados correspondiente a α-hidroxiquinonas.

El mecanismo de reducción que se produce en la señal Ic es determinado por reacciones de autoprotoneación. Dicho proceso se lleva a cabo mediante las siguientes ecuaciones:

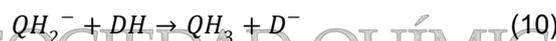
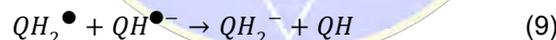
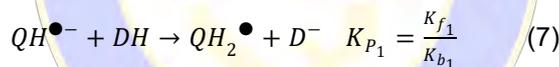


Debido a que el radical semiquinona generado de la primera transferencia electrónica (**Ec.1**) es una especie inestable, al entrar en contacto con el DMSO se autoprotona por la acidez del grupo hidroxilo ubicado en la posición α de la estructura química de una α -OH. Una manera posible de estabilizar el radical anión es mediante la adición de un ácidos débiles o fuertes, por ejemplo, ácido salicílico, el cual tiene un $pK_a=6.7$ en dimetilsulfoxido.



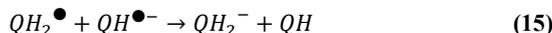
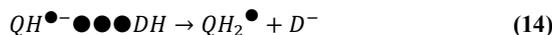
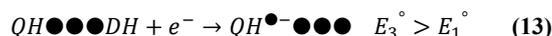
La influencia de la adición de concentraciones (0.0001-0.1 mol L⁻¹) de ácido salicílico en un en 2-hidroxi-1,4-naftoquinona promueve la desaparición gradual de las ondas IIIc-IIIa al mismo tiempo que un incremento en valores de corriente del proceso Ic hasta la formación de la señal denominada I'c (Figura 2). Esta última señal está asociada a un mecanismo de protonación directa y se lleva a cabo mediante las reacciones 6-11.

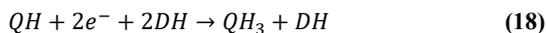
Figura 2 Voltamperograma cíclico obtenido para 0.001 mol L⁻¹ de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona en 0.1 M Bu₄NPF₆/DMSO a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹ en un rango de concentración de DH de 0.0001 a 01 mol L⁻¹



El efecto generado por el ácido salicílico en Horminona y 7 α -O-metil-conacytona no solo está relacionado con una competencia entre los procesos de autoprotonación y protonación directa sino además a una etapa de asociación previa a la primera transferencia electrónica. La etapa de asociación involucra la formación del complejo (QH $\bullet\bullet\bullet$ DH) entre la α -hidroxiquinona y la especie donadora de protón. En la figura 3 A y B se representa esta nueva especie por la señal voltamperometrica I'c, la cual, comienza a surgir en valores de concentración 0.0003 mol L⁻¹ hasta su desaparición en concentraciones superiores a 0.0005 mol L⁻¹

El mecanismo de reacción que describe la influencia del proceso de asociación en la competencia entre la autoprotonación y protonación directa es el siguiente:





El complejo $QH\bullet\bullet\bullet DH$ resultante de la reacción 12 es favorecido termodinámicamente ya que se reduce a un potencial más positivo que a la formación del radical semiquinona.

Con el fin de obtener un valor aproximado de la constante de protonación asociación (K) para los compuestos Horminona y 7 α -O-metil-conacytona, se realizaron simulaciones voltamperométricas con mecanismo general, representado por las ecuaciones 1-18. Este tipo de simulación no ha sido considerado en la literatura, aunque una aproximación del mecanismo de autoprotónación fue empleado por Amatore y col [8] en la descripción de la reactividad de sistemas orgánicos.

A partir de los voltamperogramas simulados, se determinó variaciones del potencial de pico Epc y la relación Ipc en función del parámetro cinético $\lambda=KC$. Los valores de la constante de asociación para Horminona y 7 α -O-metil-conacytona son 4.7 y 4.5 M⁻¹ s⁻¹ respectivamente

Conclusiones

Los resultados muestran valores estimados de los radicales semiquinona electrogenerados de Perezona y lawsona están influenciadas por un proceso de autoprotónación por la acidez del grupo OH ubicado en las posiciones C-2. La presencia de un grupo OH contenido en las posiciones C-12 para la Horminona y 7 α -O-metil-conacytona sugieren un sitio aceptor de carga y por lo tanto es allí es donde se origina la interacción entre un puente de hidrógeno intermolecular y la hidroxiquinona promoviendo la formación de una nueva especie ($QH\bullet\bullet\bullet DH$) previo a la formación del radical semiquinona. Los valores estimados de constante de protonación asociación transferencia electrónica (K) para Horminona y 7 α -O-metil-conacytona son 4.7 y 4.5 M⁻¹ s⁻¹ respectivamente. Lo anterior, contribuye en el entendimiento de la actividad redox de compuestos naturales con aplicaciones farmacológicas.

Bibliografía

- [1] Costentin C. Chem Rev. 2008,108, 2145-2179.
- [2] Chambers JQ, Electrochemistry of quinones in the chemistry of Quinonoid Compounds, John Wiley and Sons Ltd. Vol. II, 1998, 719-757.
- [3] Aguilar-Martínez M, Macías-Ruvalcaba NA, Bautista-Martínez JA, Gómez M, González FJ, González I. Current Organic Chemistry,2004,8, 1721-1738.
- [4] Frontana C, González I, Journal of Electroanalytical chemistry, 2007,603, 155-165.
- [5] Maldonado T, Martínez-González E, Frontana C, Electroanalysis, 2016,28,1-8
- [6] González FJ, Electroanalysis,1998,10,638
- [7] Gamboa-Valero N, Astudillo PD, González-Fuentes MA, Leyva MA, Rosales-Hoz MJ, González FJ. Electrochimica Acta 188, 2016, 602-610.
- [8] Amatore C, Capobianco G, Farnia G, Sardoná G, Savéant JM, Severin MG, Vianello E, J.Am. Chem.Soc, 1985, 107,1815-1824.

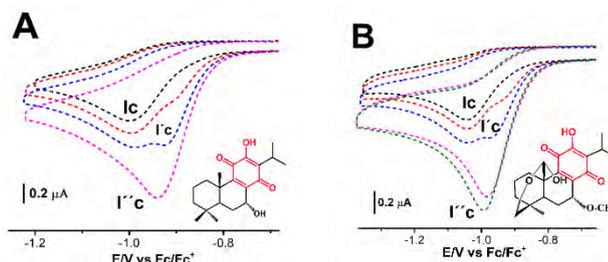


Figura 3. Voltamperogramas de las soluciones 0.001 mol L⁻¹ para A) Horminona y B) 7 α -O-metil-conacytona en 0.1 mol L⁻¹ nBuN₄PF₆ / DMSO, con concentraciones crecientes de ácido salicílico. Las concentraciones siguientes de ácido adicionado son presentadas (en incrementos de escala logarítmica / mol L⁻¹): (—) -4; (- - -) -3.5, --3.25, -3, --2.75.

Evaluación electroquímica de bases purínicas como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

A. Espinoza-Vázquez¹, F.J. Rodríguez Gómez¹, Guillermo E. Negrón Silva²

¹Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Ciudad de México, 04510.

²Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, México, Ciudad de México., C. P. 02200.

Resumen

Se estudió el efecto de la concentración de las bases purínicas: xantina, hipoxantina, guanina, adenina y ácido úrico como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M, demostrando que cuando se adicionan las diferentes concentraciones al medio corrosivo se incrementó el valor de la Z_{real} . La guanina y adenina son los mejores inhibidores de corrosión utilizando concentraciones bajas (20 ppm con una EI de 91% y 10 ppm con una EI de 90%) y presentando comportamiento similar la xantina e hipoxantina.

Introducción

La corrosión, en general, es la destrucción lenta y progresiva de un metal por la acción de un agente externo. Uno de los factores que limitan la vida de las piezas metálicas en servicio es el ataque químico o fisicoquímico que sufren en el entorno [1-3]. Para prevenir o disminuir la velocidad de corrosión, generalmente se agrega un inhibidor orgánico en proporciones muy pequeñas en relación con el medio corrosivo. Esta sustancia forma un compuesto protector e insoluble sobre la superficie del metal [4-7]. Por otro lado, algunos compuestos orgánicos como derivados de pirazina [8-9], líquidos iónicos [10], derivados de tiazolo-pirimidina [11], derivados de nitrilo [12], derivados de azol [13], bromuro de hexadecilpiridinio [14], derivados aminofosfónicos [15], derivados de isatina [16], requieren altas concentraciones (> 50 ppm) para lograr eficiencias de inhibición (η) tan altas como 80%. En aras de encontrar otros compuestos que protejan las tuberías de PEMEX se ha incursionado en el grupo de las xantinas, que recientemente se han probado a la cafeína, teofilina como inhibidores de corrosión [16]. Las xantinas **1** son sustancias que pertenecen a un grupo químico de bases purínicas que incluyen sustancias endógenas tan importantes como la hipoxantina **2**, guanina **3**, adenina **4**, y ácido úrico **5**.

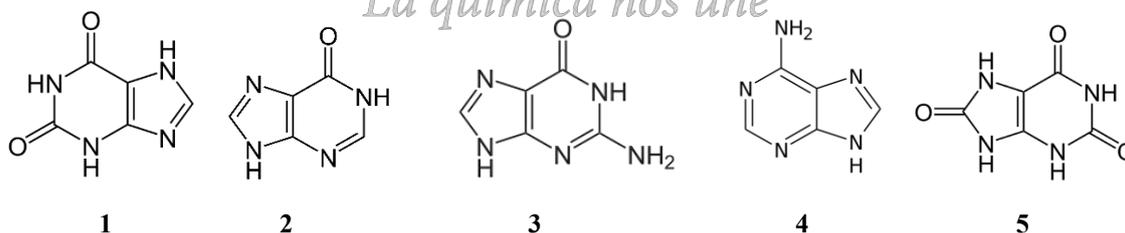


Figura 1. Estructuras químicas de xantinas evaluadas como inhibidores de corrosión

Por lo que el objetivo de este trabajo es evaluar a los compuestos de la figura 1 en medio ácido para determinar su efectividad como inhibidores de corrosión en medio ácido.

Discusión de los resultados

Después de analizar los diagramas de Nyquist de las bases purínicas a las diferentes concentraciones, se ajustó con los circuitos eléctricos equivalentes (figura 2), para obtener las resistencias: R_s es la resistencia

de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, R_F es la resistencia de la película del inhibidor y Q es el elemento de fase constante.

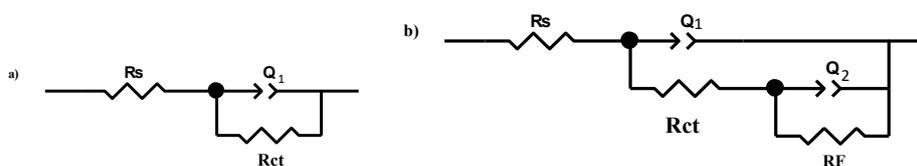


Figura 2. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el sistema sin y con inhibidor

El valor de la eficiencia de inhibición (EI) fue obtenido mediante:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_t}\right)_{\text{blanco}} - \left(\frac{1}{R_t}\right)_{\text{inhibidor}}}{\left(\frac{1}{R_t}\right)_{\text{blanco}}} \times 100$$

Donde R_t es la resistencia total con y sin inhibidor.

Los parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos experimentales con los circuitos equivalentes son mostrados en la tabla 1. Se puede notar que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye cuando se agrega más concentración del inhibidor, lo que se atribuye al desplazamiento de las moléculas del agua con la adsorción de las moléculas del inhibidor, la resistencia a la transferencia de carga incrementa cuando se agrega las diferentes concentraciones. Sin embargo, el valor de la eficiencia de inhibición alcanzó un máximo de ~90% de efectividad a 50 ppm para los inhibidores xantina e hipoxantina. En el caso de la guanina y adenina la mejor concentración es 20 ppm y 10 ppm, respectivamente. Finalmente, cuando fue evaluado el ácido úrico presentó una baja eficiencia de inhibición a comparación de los demás compuestos, atribuyéndose a que los enlaces de los heteroátomos presentes del oxígeno y nitrógeno con la superficie metálica no es tan fuerte.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de bases purinicas en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

C (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_F ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
0	2.1	0.8	188.7	37.38	-	37.38	0.0
5	3.3	0.9	52.3	101.9	42.6	144.5	74.1
XANTINA	10	0.8	67.7	224.3	-	224.3	83.3
	20	0.6	63.5	254.1	-	254.1	85.3
	50	0.7	58.6	218.1	177.1	395.2	90.5
5	2.2	1.0	500.0	38.6	-	38.6	3.0
10	2.3	0.9	804.0	217.8	63.6	281.4	82.8
HIPOXANTINA	20	0.9	790.9	319.1	158.2	477.3	88.3
	50	0.9	795.5	409.7	186.9	596.6	90.9

	5	3.1	0.9	374.6	126.5	6.4	132.9	71.9
GUANINA	10	3.3	0.9	443.0	284.3	25.2	309.5	87.9
	20	3.1	0.9	466.8	387.5	56.4	443.9	91.6
	50	3.1	0.9	492.1	472.6	72.5	545.1	93.1
	5	3.4	0.8	299.8	292.3	163.3	157.1	76.2
ADENINA	10	3.4	0.8	376.3	550.7	69.1	440.8	91.5
	20	2.3	0.8	433.7	751.5	71.7	506.0	92.6
	50	2.4	0.7	429.5	933.7	6.1	540.0	93.1
	5	1.3	0.7	2385.9	90.7	-	90.7	58.8
ÁCIDO ÚRICO	10	1.8	0.7	2269.4	108.8	-	108.8	65.6
	20	1.8	0.8	2346.4	109.0	-	109.0	65.7
	50	1.8	0.8	2345.4	111.4	-	111.4	66.4

Evaluación electroquímica de los compuestos orgánicos

Se preparó una disolución 0.01 M de xantina, hipoxantina, guanina, adenina y ácido úrico disuelta en dimetil formamida o etanol, respectivamente. Posteriormente, se agregaron las concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm del inhibidor en la solución de corrosiva HCl 1M. Se utilizó un equipo Gill-Ac aplicando un potencial sinusoidal de ± 20 mV en un intervalo de frecuencia (10^{-2} Hz a 10^4 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo fue el acero API 5L X70, un electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito. La superficie del electrodo fue preparada usando un método de metalografía convencional utilizando un área expuesta de 0.78 cm^2 .

Conclusiones

Los resultados mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica demostraron que los derivados de bases purinicas como inhibidores de la corrosión para el acero API 5L X70 proveen buenas efectividades contra la corrosión con un máximo en la eficiencia (91%) para 50 ppm. Siendo mejores la guanina y adenina debido a la presencia de más nitrógenos en su estructura química (~ 90 de EI a 10 ppm y 20 ppm) y que presentan un comportamiento parecido cuando se utilizó el acero API 5L X52 [17]. Finalmente, cuando se compara a la xantina, hipoxantina y el ácido úrico se observa que el aumento de heteroátomos de oxígeno disminuye la inhibición de la corrosión.

Bibliografía

- Lozano I, Mazario E, Olivares CO, Likhanova NV, Herrasti P (2014) *Mat Chem Phys* 147: 191-197.
- Al-Turkustani AM, Arab ST, Al-Qarni LSS (2011) *J Sau Chem Soc* 15: 73-82.
- Znini M, Majidi L, Bouyanzer A, Paolini J, Desjobert JM, Costa J, Hammoutoi B (2012) *Arab J Chem* 5: 467-474.
- Stupnisek-Lisac E, Gazivoda A, Madzarac M (2002) *Electrochim Acta* 47: 4189-4192.

Hosseini MG, Ehteshamzadeh M, Shahrabi T (2007) *Electrochim Acta* 52: 3680-3685.

Ghareba S, Omanovic S (2011) *Electrochim Acta* 56: 3890-3898.

Jeyaprabha C, Sathiyarayanan S, Venkatachari G (2006) *Electrochim Acta* 51: 4080-4088.

Li X, Deng S, Fu H (2011) *Corros Sci* 53: 3241-3247.

Saranya J, Sowmiya M, Sounthari P, Parameswari K, Chitra S, Senthilkumar K, (2016) *J Mol Liq* 216: 42-52.

Pourghasemi A, Naderi R, Kowsari E, Sayebani M (2016) *Corros Sci* 107: 96-106.

Hejazi, Mohajernia Sh, Moayed MH, Davoodi A, Rahimizadeh M, Momeni M, Eslami A, Shiri A, Kosari A (2015) *J of Ind and Eng Chem* 25:112-121.

Mourya P, Singh P, Rastogi RB, Singh MM (2016) *Appl Surf Sci* 380: 141-150.

Mehdipour M, Naderi R, Markhali BP (2014) *Prog Org Coat* 77: 1761-1767.

Hamza MM, Abd El Rehim SS, Ibrahim M (2013) *Arab J Chem* 6: 413-422.

Chafai N, Chafaa S, Benbouguerra K, Daoud D, Hellal A, Mehri M (2017) *J Tai Inst Chem E* 70: 331-344.

Espinoza-Vázquez A, Rodríguez-Gómez FJ, Martínez-Cruz IK, Negrón- Silva GE, Palomar-Pardavé M, (2018) *ECS Transactions*, 84(1) 165-171.

Cruz González DY, Negrón Silva G, Ángeles Beltrán D, Palomar Pardavé M, Romero Romo M, and Herrera Hernández H. (2011) *ECS Transactions*, 36 (1) 179-185.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Evaluación del extracto etanólico de semillas de *Mucuna pruriens* (picapica) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido.

P. Javier Maldonado Rivas¹, F. Corvo Perez², E. García Ochoa², M. Chan Bacab³, F. Aguirre Crespo¹.

¹Facultad de Ciencias Químico-Biológicas; Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039, e-mail: pjmaldon@uacam.mx.

²Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039.

³Departamento de Microbiología Ambiental y Biotecnología; Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039.

Los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados en el control y prevención de este fenómeno. La mayoría de los compuestos empleados para este fin resultan demasiado tóxicos. Esta situación ha impulsado la necesidad de encontrar sustancias ambientalmente amigables. El comportamiento del extracto etanólico de semillas de *Mucuna pruriens* (picapica) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en una solución de ácido clorhídrico 1 M fue estudiado mediante técnicas electroquímicas. Los resultados demostraron que los componentes de dicho extracto pueden inhibir la corrosión del acero al carbono en más de un 80%. La eficiencia máxima de inhibición se obtuvo con una concentración del extracto de 1000 ppm. Los resultados se ajustan a una isoterma de adsorción de Langmuir.

Introducción.

La corrosión es uno de los principales problemas en la industria, costando billones de dólares cada año. Debido a su bajo costo y disponibilidad, el acero es empleado como principal material de construcción en la industria química, petrolífera, naval, de construcción civil, transporte, sistemas de comunicación, entre otros. Los metales y aleaciones producidos con alto contenido energético reaccionan química y electroquímicamente con el medio que los rodea, formando un compuesto estable y que conlleva a la pérdida del metal en un proceso conocido como corrosión.

En un medio acuoso la corrosión es de naturaleza electroquímica; este fenómeno denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, por lo que resulta necesario la presencia de estos tres elementos para que el proceso pueda presentarse (Raja & Sethuraman, 2008).

La corrosión involucra el movimiento de iones metálicos en la solución, los cuales se desplazan desde las zonas activas del metal (ánodo) hacia un aceptor en zonas menos activas (cátodo), a través del electrolito, causando la dilución y desgaste del material (Dar, 2011). Lo anterior, ha conducido a la implementación de acciones de control y prevención de este proceso.

El empleo de inhibidores de corrosión es el método más práctico y rentable para retardar la corrosión de metales en medios ácidos. Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio. En general, muchos de los inhibidores de la corrosión pueden desencadenar problemas de salud y/o ambientales debido a su toxicidad. Por esta razón, se ha sugerido el uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. Los extractos de plantas representan una rica fuente de compuestos químicos sintetizados de forma natural y que pueden ser extraídos por procedimientos simples con bajo costo. La mayoría de los inhibidores naturales no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes en la naturaleza.

En los extractos de semillas, frutas, hojas y flores de diversas plantas, están presentes un gran número de compuestos químicos, especialmente heterocíclicos, que han demostrado una respuesta favorable en la reducción de la velocidad de corrosión. El efecto inhibitor se atribuye a la adsorción de estas sustancias orgánicas sobre la superficie del metal, bloqueando los sitios activos o formando una capa protectora.

Mucuna pruriens (picapica), considerada maleza en muchos países, es una leguminosa no convencional perteneciente a la familia de las fabáceas. Comúnmente se encuentra en zonas tropicales húmedas y puede crecer en pastizales, matorrales y bosques ribereños. Las semillas de *Mucuna pruriens* contienen L-Dopa, glutatión, ácido gálico, β -sitosterol, aceites y ácido palmítico, oleico, esteárico y linoleico

Considerando que *Mucuna pruriens* ha sido poca estudiada para fines de inhibición de la corrosión (Akalezi, Ogukwe, Ejele, & Oguzie, 2016), el presente trabajo de investigación se realizó con el objetivo de evaluar los efectos del extracto etanólico de semillas de *Mucuna pruriens* como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en una solución de ácido clorhídrico 1 M mediante técnicas electroquímicas.

Desarrollo experimental.

Materiales y soluciones.

El experimento fue desarrollado con un electrodo de acero al carbono con la siguiente composición química (% en peso): C (0.18); Mn (0.35); P (0.03); Si (0.17); S (0.025) y Fe balanceado. El medio corrosivo fue una solución de HCl 1 M preparada a partir de reactivos de grado analítico.

Material vegetal.

Las semillas de *Mucuna pruriens* fueron recolectadas en el poblado de Pocyaxum de la Ciudad de San de Campeche, México.

Extracción.

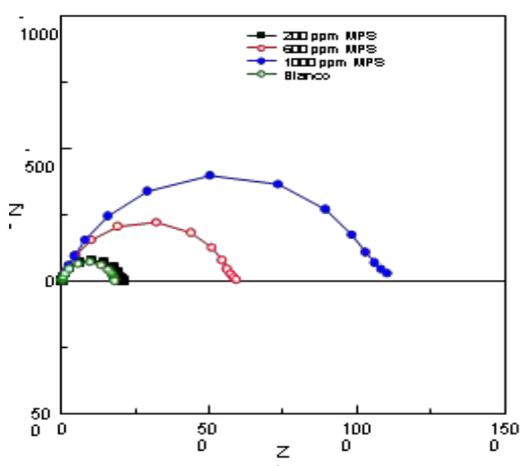


La solución stock de semillas de *Mucuna pruriens* fue preparada hirviendo 28.1 g de semillas trituradas de *Mucuna pruriens* en 280 mL de etanol, a reflujo durante 3 h. La solución resultante se enfrió y se filtró para eliminar cualquier material sólido. Posteriormente, el filtrado se concentró usando un rotaevaporador para producir una suspensión espesa. El extracto obtenido fue utilizado en la preparación de una solución de HCl 1 M conteniendo 200, 600 y 1000 ppm del inhibidor.

Mediciones electroquímicas.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas con el equipo de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Gamry EIS300, con una celda tradicional de tres electrodos, que consiste en una varilla de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag-AgCl como electrodo referencia y la probeta de 0.2 cm² de acero al carbono como electrodo de trabajo. El electrolito fue una solución de HCl 1 M que contenía diversas concentraciones del extracto.

Se llevaron a cabo las pruebas de espectroscopía de medición de impedancia electroquímica (EIS) a potencial de circuito abierto (OCP) impuesto, aplicando un voltaje sinusoidal de 15 mV en el rango de frecuencia de 30000 Hz a 0.05 Hz.



Resultado y discusión.

Los diagramas de impedancia del acero al carbono en solución de HCl 1 M en ausencia y presencia del inhibidor se muestran en la figura 1.

Figura 1. Diagramas de impedancia obtenidos en ácido clorhídrico 1M para el acero en presencia de 0, 200, 600 y 1000 ppm del extracto alcohólico de *Mucuna pruriens*.

Considerando que los principales componentes de las semillas de *Mucuna pruriens* son L-dopa, Glutatión, ácido gálico y β -sitosterol, aunado a la cantidad de

amina (-NH), grupos hidroxilo (-OH) y anillos aromáticos se facilita la adsorción en la superficie del metal y, por ende, el comportamiento anticorrosivo.

Por otro lado, fue posible observar que a mayor concentración del inhibidor se alcanzaba un potencial de corrosión, E_{corr} , más positivo, tal y como se ilustra en la figura 2.

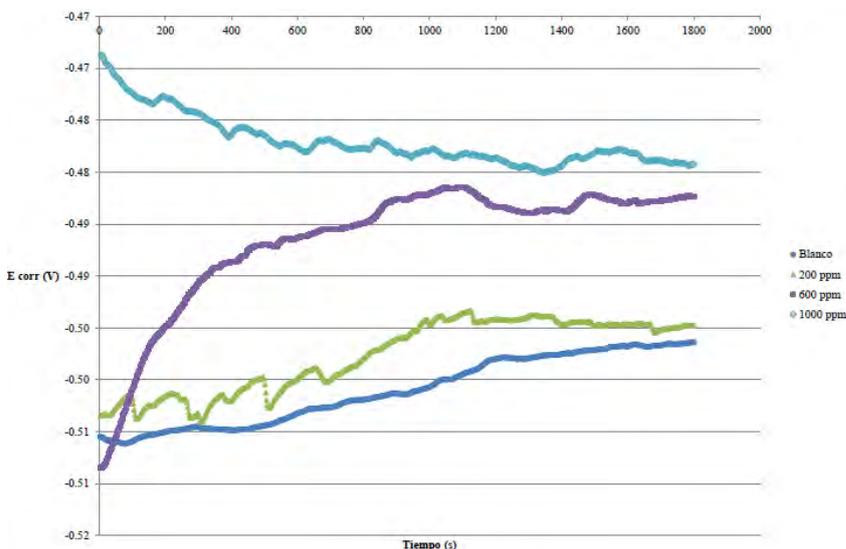


Figura 2. Variación del potencial de corrosión, E_{corr} , del acero en dependencia de la concentración del extracto de semilla de *Mucuna Pruriens* con respecto al tiempo.

Conclusiones

Quedo demostrado que el extracto etanólico de *Mucuna pruriens* inhibe la corrosión del acero al carbono en HCl 1 M. La eficiencia del inhibidor se incrementó con el aumento de la concentración del inhibidor, lo cual corroboró que el poder anticorrosivo se debe a la adsorción que se presenta en la superficie del electrodo. Las mediciones de EIS revelaron que la resistencia de polarización se incrementa ante mayor concentración del extracto.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Bibliografía

- Akalezi, C., Ogukwe, C., Ejele, E., & Oguzie, E. (2016). Mild steel protection in acidic media using *Mucuna pruriens* seed extract. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 5(2), 132-146.
- Benítez, L. P., Castellar, P. J., Percy, E., & Bravo, M. J. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. *Informador técnico*, 78(2), 155-164.
- Dar, M. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion. *Industrial Lubrication and Tribology*, 227-233.
- Raja, P. B., & Sethuraman, M. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *materials letters*, 62(1), 113-116.

Estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión en presencia de la estrictosamida para el bronce C844 inmersa en 3% de NaCl

A. Espinoza-Vázquez¹, F.J. Rodríguez Gómez¹

¹Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Ciudad de México, 04510.

Resumen

Se estudió el efecto de la concentración de la estrictosamida como inhibidor de la corrosión en el bronce C844 en medio de cloruros, demostrando que cuando se adicionan las diferentes concentraciones al medio corrosivo, alcanzó el valor de Z_{real} de $16180 \Omega \text{ cm}^2$ y por lo tanto obtuvo una eficiencia de inhibición máxima de 91%, lo cual indica que a esta concentración disminuye considerablemente el proceso de corrosión.

Introducción

La aleación metálica de cobre como elemento principal y al estaño como elemento secundario es el bronce. Las aleaciones de cobre son ampliamente utilizadas para la realización de objetos artísticos desde la antigüedad, por ejemplo, las estatuas y/o esculturas. Por otro lado, aunque el cobre es un material noble puede sufrir una corrosión severa en ambientes que contienen oxígeno. Para lograr que este material pueda disminuir su daño en la superficie se han empleado inhibidores de la corrosión de origen natural. Básicamente, estos tienen la propiedad de formar una película sobre la superficie metálica para disminuir el proceso de corrosión, debido a las interacciones electrostáticas (pares de electrones libres).

Un compuesto de la familia de los alcaloides es la estrictosamida ((3 α ,5 β ,16 β ,17 α)-21-oxo-16-vinil-19,20-dihydro-oxoyimban-17-il-d-glucopyranoside), figura 1, que se encuentra en diversas plantas, en donde es el principal componente: *Nauclea officinalis*, *Nauclea orientalis*, *Nauclea pobeguinii*, *Sarcocephalus latifolius*, *Psychotria bahiensis*, entre otras; todas pertenecientes a la familia Rubiaceae.



Figura 1. Estructura química de la estrictosamida

Por lo que el objetivo del trabajo es evaluar a la estrictosamida como inhibidor de la corrosión en el bronce C844 para su posible protección temporal.

Discusión de los resultados

a) Potencial a circuito abierto (OCP)

En la figura 2, se muestran las curvas correspondientes al electrodo de trabajo del bronce en ausencia y en presencia de la estrictosamida en la solución de prueba durante 1800 segundos al potencial de circuito abierto (OCP). Se observa que el estado estacionario se alcanzó aproximadamente en 1750 segundos.

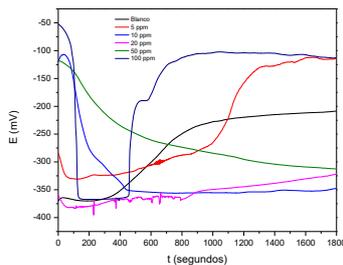


Figura 2. Variación del potencial a circuito abierto en presencia de la estrictosamida y sin inhibidor para el bronce C844 inmerso en 3% de NaCl

b) Evaluación Electroquímica (EIS)

El sistema para cuando no se ha agregado inhibidor presenta una sola constante de tiempo y por lo tanto está controlado por la resistencia a la transferencia de carga (figura 3a). Cuando son agregadas las diferentes concentraciones de la estrictosamida (5-100 ppm) el semicírculo que se muestra está alargado y se proponen dos constantes de tiempo, una relacionada a la transferencia de carga (R_{tc}) y la segunda a la resistencia de la película (RF) (figura 3b). Sin embargo, el semicírculo que presenta mayor diámetro fue el de 10 ppm, el cual esta relacionado que está es la mejor concentración para disminuir el proceso de corrosión en la superficie metálica del bronce C844.

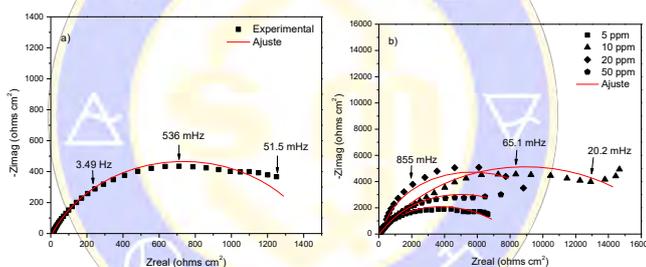


Figura 3. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de la estrictosamida para el bronce C844 inmerso en 3% NaCl

Una vez que se tiene el diagrama de Nyquist de la estrictosamida a las diferentes concentraciones, se ajustó con los circuitos eléctricos equivalentes (figura 4), para obtener las resistencias: R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, RF es la resistencia de la película del inhibidor y Q es el elemento de fase constante.

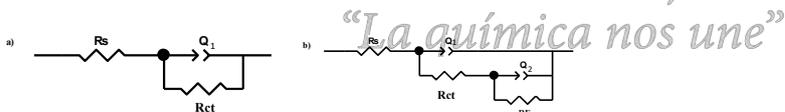


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente utilizado en el sistema sin y con inhibidor

El valor de la eficiencia de inhibición puede ser obtenido mediante:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} \times 100$$

Los parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste de datos experimentales con los circuitos equivalentes son mostrados en la tabla 1. Se puede notar que el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) disminuye cuando se agrega más concentración del inhibidor, lo que se atribuye al desplazamiento de las moléculas del agua con la adsorción de las moléculas de la estrictosamida, la resistencia a la transferencia de carga alcanzó un máximo en 10 ppm, siendo esta concentración la más adecuada para

proteger la superficie del bronce C844. Finalmente, el valor de la eficiencia de inhibición alcanzó un máximo de 91% de efectividad a 10 ppm.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos mediante EIS en presencia de la estrictosamida para el bronce C844 inmersa en 3% de NaCl.

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_F ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	8.41	0.72	3547.4	1451.0	-	-
5	8.00	0.90	76.6	8114.0	85.98	82.30
10	7.86	0.86	56.1	16180.0	1616.00	91.03
20	7.20	0.85	58.1	10950.0	1267.00	86.75
50	7.81	0.79	122.8	9694.0	260.70	85.03
100	5.41	0.85	42.9	12580.0	1.16	88.47

Para mayor claridad del comportamiento del inhibidor, en la figura 5 se muestra el comparativo de la eficiencia de inhibición, observando que la mejor concentración es 10 ppm y después prácticamente se mantiene constante (>20 ppm).

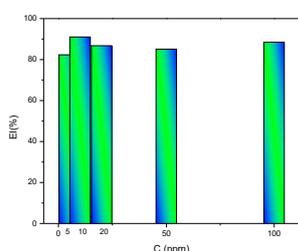


Figura 5. Variación de la eficiencia de inhibición de la estrictosamida como inhibidor de corrosión del bronce C844

Evaluación electroquímica de la estrictosamida

Se preparó una disolución 0.01 M de estrictosamida disuelta en metanol. Posteriormente, se agregaron las concentraciones de 5, 10, 20, 50 y 100 ppm del inhibidor en la solución de corrosiva 3% NaCl. Se utilizó un equipo Gill-Ac aplicando un potencial sinusoidal de ± 20 mV en un intervalo de frecuencia (10^{-1} Hz a 10^4 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo fue el bronce C844, un electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito. La superficie del electrodo fue preparada usando un método de metalografía convencional utilizando un área expuesta de 0.78 cm^2 .

Conclusiones

Los resultados mediante Espectroscopia de impedancia electroquímica demostraron que la estrictosamida como inhibidor de la corrosión para el bronce C844 provee buena efectividad contra la corrosión con un máximo en la eficiencia (91%) para 10 ppm.

Bibliografía

- [1] I. Rotaru, S. Varvara, L. Gaina, L. M. Muresan, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions, *Appl. Surf. Sci.*, **321**, 1 (2014), 188-196.
- [2] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, L. M. Mureșan, Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution, *Corros. Sci.*, **63** (2012) 275-286.
- [3] a) A. Dermaj, N.Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, *Electrochim. Acta*, **52**(14), (2007) 4654-4662. b) E. M. Sherif, R.M. E., J.D. Comins, Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *J. of Colloid and Int. Sci.* **306** (2007) 96-104.

Desarrollo de un biosensor enzimático para detección de glucosa incorporado a plataformas microfluídicas de cultivo celular

Jan-carlo Miguel Díaz González¹, Jannu Ricardo Casanova Moreno¹, Ricardo Antonio Escalona Villalpando¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro S/N Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703. Correo electrónico: jgonzalez@cideteq.mx

Resumen

El presente trabajo describe el desarrollo de biosensores enzimáticos microfluídicos basados en glucosa oxidasa (GOx) para la detección selectiva de glucosa. La GOx fue inmovilizada covalentemente a la superficie de electrodos de oro mediante monocapas autoensambladas (SAMs) de ácido 11-mercaptoundecanóico (11-MUA). El monitoreo de la oxidación de peróxido de hidrógeno producido por la reacción enzimática de la GOx sobre la glucosa se utilizó para la detección cuantitativa de glucosa. La relación entre la concentración de glucosa y la cantidad de peróxido generado, se midió con la técnica de cronoamperometría. En la etapa en curso del proyecto, se está llevando a cabo la miniaturización de los biosensores, en chips microfluídicos con el objetivo de adaptarlos a plataformas de cultivos celulares para fines biomédicos y de investigación.

Introducción

Actualmente, los *organ-on-a-chip* funcionan como una alternativa a los modelos animales empleados en laboratorios de investigación a nivel mundial. Por la complejidad de su funcionamiento pueden imitar aspectos de un órgano vivo en su habiente natural dentro del cuerpo humano^{1,2}. Estas plataformas microfluídicas requieren instrumentos de medición para el reconocimiento de analitos de interés, con el objetivo de detectar diversas patologías médicas. Para ello, los biosensores son considerados como una herramienta analítica eficaz para su incorporación en los *organ-on-a-chip*, ya que presentan características como un bajo costo, fácil manejo y una alta selectividad³.

La OMS y la OPS indican que hasta el año 2017, alrededor del 60% de las defunciones totales han sido atribuidas a las enfermedades crónicas degenerativas, entre las cuales se encuentra la diabetes, que genera múltiples afecciones, en la mayoría de los casos irreversible⁴. Su principal manifestación es la hiperglucemia, la cual causa importantes afectaciones a nivel celular entre las que se encuentra una mayor producción de radicales superóxido, generando daño por estrés oxidativo y apoptosis de células β pancreáticas. Así mismo, surge una producción excesiva de peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo cuando el oxígeno se reduce de manera incompleta durante la fosforilación oxidativa. Por otro lado, existe una inhibición de la enzima gliceraldehído 3 fosfato deshidrogenasa (G3PDH) que juega un rol significativo en la limitación de la glucólisis⁵. El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar a escala macrométrica un biosensor enzimático basado en glucosa oxidasa, para su posterior miniaturización en un chip microfluídico e incorporación a plataformas de cultivo celular.

Metodología

Se fabricaron tres electrodos de trabajo a partir de un extremo de alambre de oro de 0.5 mm de diámetro, que fue fundido hasta crear una gota de aproximadamente 1 mm de diámetro. Posteriormente, los electrodos fueron sumergidos por un tiempo de 90 minutos en 60 μ L de una solución etanólica de ácido 11-mercaptoundecanóico (11-MUA) 0.001 M, para formar espontáneamente una monocapa autoensamblada (SAM) sobre la superficie de los electrodos. Una vez funcionalizada la superficie de los electrodos, se activaron los grupos carboxilos terminales de las SAMs introduciéndolos en una solución formada por 30 μ L de EDC 0.075 M y 30 μ L de NHS 0.015 M por 2 horas. Como paso final, fue preparado 1 mL de una solución de 5 mg/mL de glucosa oxidasa (GOx) en PBS 0.1 M pH 7.4, de la cual se extrajo una alícuota de 60 μ L para sumergir los electrodos por un tiempo de 24 horas a una temperatura de 2-8 °C.

El potencial de la desorción reductiva de las SAMs es dependiente a la longitud de las cadenas alquílicas, la unión de proteínas y los grupos funcionales que posean. De acuerdo a lo anterior, la estabilidad de las SAMs de 11-MUA depositadas en los electrodos se estableció midiendo la capacitancia en PBS 0.1 M pH 7.4 por voltamperometría AC. Se hizo un barrido del potencial catódico de desde -0.15 V hasta -0.9 V respecto al electrodo de Ag/AgCl, a una frecuencia de 25 Hz y una velocidad de barrido de 8 mV/s.

La actividad enzimática de la GOx se midió usando una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un alambre de oro como contraelectrodo y la esfera de oro modificada como electrodo de trabajo. Los electrodos fueron sumergidos en 3 mL de PBS 0.1 M pH 7.4 a temperatura ambiente, realizando adiciones de glucosa.

Resultados y discusión

La modificación de la superficie de los electrodos de trabajo se llevó a cabo mediante el mecanismo presentado en la Fig. 1.

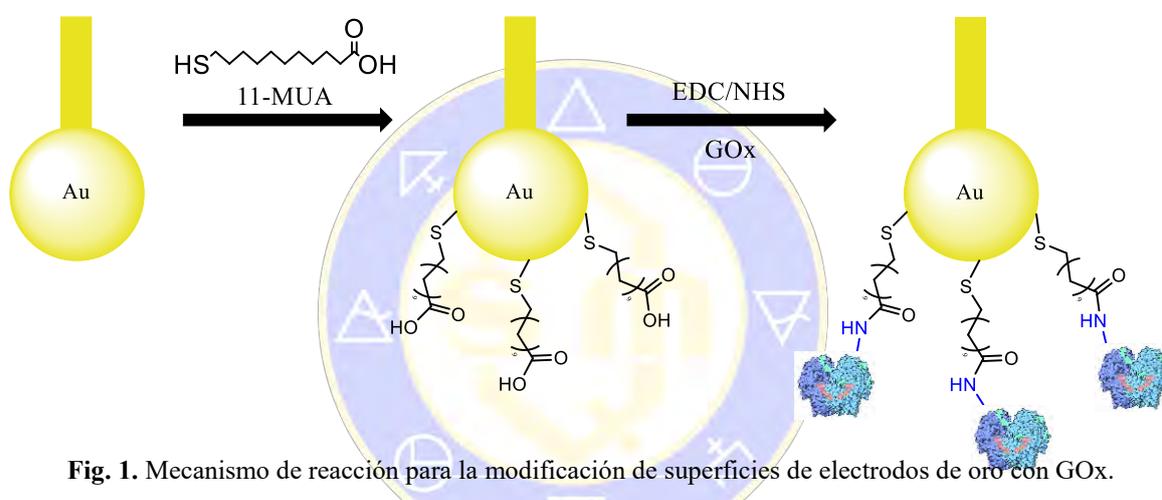
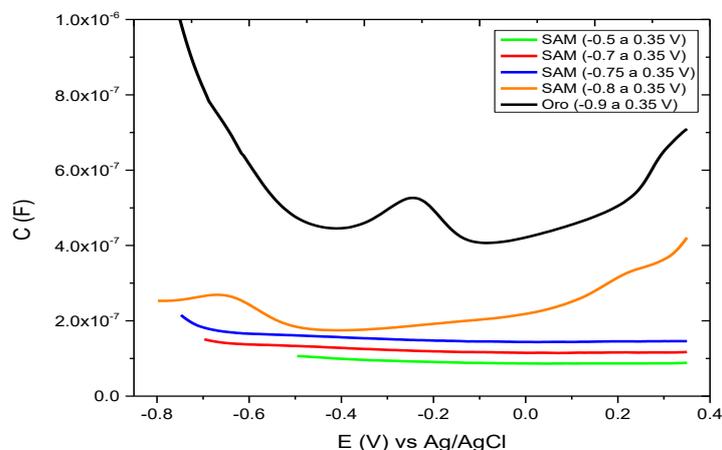


Fig. 1. Mecanismo de reacción para la modificación de superficies de electrodos de oro con GOx.

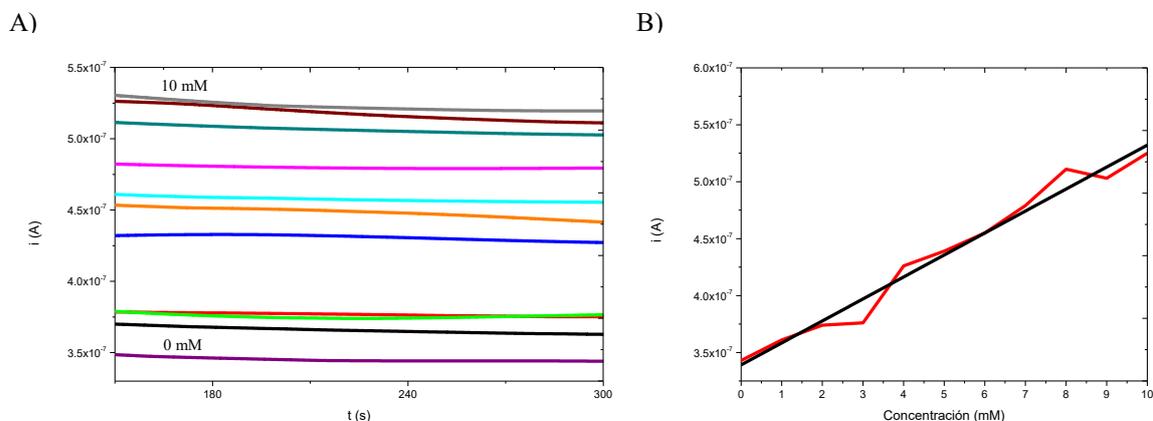
En la Gráfica 1 se observan las curvas de capacitancia frente al potencial de la desorción reductiva de las SAMs de 11-MUA, de las cuales se puede percibir que al aplicar potenciales menores de -0.7 V vs Ag/AgCl la SAM es estable. Sin embargo, al aplicar potenciales más negativos (-0.75 V vs Ag/AgCl), se observa un aumento significativo de la capacitancia, lo que indica un daño directo en las estructuras de las SAMs en la superficie del electrodo, generando una desorción.



Gráfica 1. Curvas C vs E (doble capa) en PBS 0.1 M pH 7.4 de Au y Au-SAM para determinación de estabilidad de SAM de 11-MUA. Frecuencia: 25 Hz. Velocidad de barrido: 8 mV/s.

Para determinar el rendimiento del biosensor, se utilizó la técnica de amperometría a un potencial constante de 0.4 V. Se realizaron 10 adiciones de 3 μ L de la solución de glucosa 1 M cada 5 minutos y se registraron

las corrientes obtenidas. Como se observa en la Gráfica 2, la corriente aumenta con las adiciones graduales de glucosa debido a la oxidación de H_2O_2 producido por la reacción enzimática.



Gráfica 2. A) Respuesta amperométrica del biosensor a adiciones sucesivas de 1 mM de glucosa. B) Curva de calibración obtenida en un rango de concentraciones de 0-10 mM de glucosa a un tiempo de 5 minutos. Ecuación de regresión lineal: $Y = 3.39 \times 10^{-7} x + 1.93 \times 10^{-8}$, $r^2 = 0.97485$.

Conclusión

Se obtuvo satisfactoriamente la modificación de los electrodos de oro a escala macrométrica con la enzima glucosa oxidasa a través de monocapas autoensambladas estables. El sistema estudiado permite la detección para la cuantificación adecuada de la glucosa, dentro del rango establecido por las asociaciones nacionales e internacionales de salud. El trabajo se encuentra en proceso de optimización y miniaturización de los biosensores en chips microfluídicos con mayor robustez, una mejor selectividad, bajo costo y fácil manejo con la finalidad de incorporarlos a plataformas de cultivos celulares y proporcionar una herramienta potencial para investigaciones biomédicas y el diagnóstico de enfermedades.

Referencias

1. Yang, Q., Lian, Q., & Xu, F. (2017). Perspective: Fabrication of integrated organ-on-a-chip via bioprinting. *Biomicrofluidics*, 11(3), 031301.
2. Zhang, B., & Radisic, M. (2017). Organ-on-a-chip devices advance to market. *Lab On A Chip*, 17(14), 2395-2420.
3. Malhotra, B. & Chaubey, A. (2003). Biosensors for clinical diagnostics industry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 91(1-3), 117-127.
4. Informe sobre la situación mundial de las enfermedades no transmisibles 2014. (2014). Recuperado de: <http://www.who.int/nmh/publications/ncd-status-report-2014/es/>.
5. Altamirano, G. (2011). Radicales libres y mecanismos de daño tisular en la diabetes mellitus. *Rev Fac Med*, 54(3), 46-53.

Estudio del mecanismo de catálisis molecular de la reducción de CO₂ con complejos de Fe(II) con ligantes polipiridínicos.

Juan Pablo Francisco Rebolledo-Chávez¹, Luis Ortiz-Frade^{1*}, José Francisco Tenorio Rangel²

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México. CP 76703

² Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de los Lagos. Departamento de Ciencias Exactas y Tecnologías. Av. Enrique Díaz de León no. 1144, Col. Paseos de la Montaña, Lagos de Moreno, Jalisco, México. CP 47460

lortiz@cideteq.mx

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico, espectroelectroquímico y cálculos teóricos de tres compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos [Fe(bipy)₃]²⁺, [Fe(phen)₃]²⁺, [Fe(tpy)₂]²⁺ en solución de acetonitrilo, para entender el mecanismo de la catálisis molecular en la reducción de dióxido de carbono, para complejos de coordinación de esfera saturada sin sitios vacantes e inertes a la sustitución. Se realizaron experimentos en presencia y ausencia de CO₂, con el análisis de pie de onda (*FOV*), se determinó la constante catalítica (*k*), se demostró la regeneración del catalizador, proponiendo un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa con el dióxido de carbono, donde los complejos con potencial redox más negativos favorecen la catálisis molecular.

Introducción

El alarmante aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera ha atraído el interés de la comunidad, buscando métodos para transformar este contaminante en combustibles líquidos útiles como una fuente de energía renovable, por lo cual, su transformación no es sólo una alternativa atractiva desde el punto de vista medioambiental, sino también en el campo de la generación de energía. La producción de estos combustibles supone la reducción de CO₂ y la generación de diversos productos como, ácido fórmico, metanol y metano con diferentes valores de potenciales redox, sin embargo, estas reacciones presentan una cinética electroquímica lenta, debido a la alta energía de reorganización en la generación del radical anión (E°CO₂/CO₂⁻ -1.97 V vs ENH en DMF y -1.90 V vs ENH en agua)¹.

Una estrategia novedosa para disminuir el sobrepotencial y aumentar la cinética electroquímica, consiste en usar moléculas que catalicen la transferencia electrónica en un proceso denominado "Catálisis Molecular". Dichas moléculas, ya sea en solución o inmovilizadas sobre el electrodo, son susceptibles a ser reducidas para transferir de manera concentrada o secuencial electrones al CO₂². Los complejos de metales de transición han demostrado ser eficaces en la reducción electrocatalítica del CO₂. En la literatura se han propuesto varios mecanismos³, donde la reducción y coordinación del CO₂ al centro metálico son factores clave, sin embargo, a la fecha existen pocos estudios del mecanismo para complejos con ligantes polipiridínicos sin sitios de coordinación disponibles e inertes a la sustitución⁴. Por lo cual, el presente trabajo estudia la respuesta electroquímica y espectroelectroquímica de compuestos de coordinación con ligantes polipiridínicos de esfera de coordinación saturada, es decir sin sitios vacantes disponibles, e inertes a la sustitución, con la finalidad de evaluar la catálisis molecular del dióxido de carbono.

Metodología

Estudios Electroquímicos: Se realizaron usando 1 mM de cada compuesto en acetonitrilo anhidro (MeCN) en presencia de TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos, con un electrodo de carbón vítreo (Φ = 3 mm) o un electrodo de platino (Φ = 1.6 mm) como electrodo de trabajo. Además de un electrodo de referencia que consistió en un alambre de plata sumergido en AgNO₃ 0.1 M en MeCN y un alambre de platino como contraelectrodo. Todos los potenciales se referenciaron al par Fe-Fe⁺, como recomienda la IUPAC⁵. Antes de cada medición se burbujearon las soluciones con nitrógeno o con dióxido de carbono durante 5 minutos. El electrodo de trabajo se limpió

mediante pulido manual con polvo de diamante (0.1 μm), posteriormente, fue enjuagado con agua y colocado en un baño ultrasónico por un minuto. Se enjuagó nuevamente con agua y finalmente fue secado con acetona. Las voltamperometrías fueron obtenidas a distintas velocidades de barrido a partir del potencial de circuito abierto (E_{oc}) en sentido catódico. La compensación de la caída óhmica (iR) se realizó mediante el método de retroalimentación positiva. El cálculo de la resistencia de la solución (R_u) se determinó mediante la medición de la impedancia (ZIR). La determinación de la constante catalítica del sistema se determinó mediante el análisis del pic de onda⁶ (análisis FOW, *Foot of the wave*, por sus siglas en inglés).

Experimentos Electroquímicos: Se construyó una celda utilizando una celda de cuarzo de 0.5 mm de paso óptico, en la que se introdujo una malla de platino ópticamente transparente. Se usó un alambre de platino como contraelectrodo y se empleó alambre de plata como pseudo-referencia. Todos los experimentos se llevaron a cabo de potencial a circuito abierto hasta el potencial donde se observa el último proceso de reducción de cada complejo, determinado a partir de la respuesta de voltamperometría, con la medición simultánea de espectros UV-vis cada 10 segundos, durante 15 minutos. Los experimentos se llevaron a cabo en MeCN en presencia de TBAPF₆ 0.1 M saturado con N₂ o CO₂.

Cálculos teóricos: Se realizaron cálculos según la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) con el software Gaussian 09⁷. Se realizó una optimización de la geometría completa sin restricciones de simetría utilizando el conjunto de tres parámetros de funcionalidad B3LYP y el conjunto de base 6-311G(d,p). La optimización de las geometrías y los mínimos locales fueron verificadas con el número de frecuencias imaginarias (que debería ser cero). Se utilizaron funcionales híbridos, que incluyen en parte la energía de intercambio de Hartree-Fock; equivalentes a los reportados con la teoría de perturbaciones Möller-Plesset de segundo orden y conjuntos base doble zeta tales como 6-311G(d,p), y cc-pVDZ.

Resultados

La figura 1 muestra las voltamperometrías cíclicas de los complejos (a) [Fe^{II}(bipy)₃](BF₄)₂, (b) [Fe^{II}(phen)₃](BF₄)₂ y (c) [Fe^{II}(tpy)₂](BF₄)₂, 1mM en solución de MeCN + TBAPF₆ 0.1M, en ausencia (línea negra) y en presencia de CO₂ (línea roja); a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ a partir de potencial de circuito abierto en sentido catódico.

Para el caso del compuesto [Fe^{II}(bipy)₃](BF₄)₂ burbujeado con N₂ (figura 1a), aparecen 3 señales de reducción en -1.743 (Ic), 1.940 (IIc) y -2.19 (IIIc) V vs Fc-Fc⁺. Al invertir el barrido se detectan 3 señales de oxidación en -1.691 (Ia), -1.880 (IIa) y -2.128 (IIIa) V vs Fc-Fc⁺. Dada la estructura química de la molécula, estos son procesos redox reversibles ($\Delta E_p \approx 0.060$ V é $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$) los cuales se generan sobre las 3 bipyridinas de este compuesto. Además, se observa un proceso de oxidación en 0.719 (IVa) V vs Fc-Fc⁺ con su respectiva señal de reducción en 0.655 (IVc) V vs Fc-Fc⁺ que corresponde a la oxidación reversible del centro metálico ($\Delta E_p \approx 0.060$ V é $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$). Una comparación entre la ausencia (línea negra) y presencia de CO₂ (línea roja) indica que el proceso IV (E° = 0.687 V vs Fc-Fc⁺, atribuido al proceso redox del centro metálico) y la señal Ic (-1.743 V vs Fc-Fc⁺, la primera reducción del ligante) no se ven afectados por el dióxido de carbono. Por otro lado, el proceso IIIc muestra un aumento de corriente. Además, se observa la desaparición de las señales Ia, IIa y IIIa. Este comportamiento es una muestra clara de la catálisis molecular del [Fe^{II}(bipy)₃](BF₄)₂ para la reducción de CO₂.

En cuanto al compuesto [Fe^{II}(phen)₃](BF₄)₂ burbujeado con N₂ (figura 1b), se detectaron dos señales de reducción bien definidas en -1.733 (Ic) y -1.887 (IIc) V vs Fc-Fc⁺ y una señal de baja corriente (IIIc) en -2.195 V vs Fc-Fc⁺. Cuando se invirtió el potencial para completar el barrido, se observaron dos señales finas (Ia* y IIa*) con valores de potencial de pico en -1.652 y -1.712 V vs Fc-Fc⁺. Una señal adicional de oxidación de baja corriente (IIIa) se observa en -2.079 V vs Fc-Fc⁺. Considerando la estructura química del complejo, la forma de las señales, los valores de las corrientes y la diferencia [$E_p - E_{p/2}$], es posible sugerir dos reducciones secuenciales en Ic y IIc, donde las especies electrogeneradas son absorbidas y oxidadas en las señales Ia* y IIa*. Las señales de baja corriente, IIIc y IIIa, pueden asociarse a una tercera transferencia de electrones cuasi-reversible ($\Delta E_p = 0.121$ V) de las especies electrogeneradas del complejo de hierro no

adsorbidas. Por otra parte, se observa un proceso de oxidación IVa en 0.75 V vs Fc-Fc⁺ y una corriente de pico 18.52 μ A con su respectivo proceso de reducción IVc en 0.69 V vs Fc-Fc⁺ y una corriente de pico -18.4 μ A que corresponde a la oxidación reversible del centro metálico ($\Delta E_p \approx 0.060$ V é $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$). En presencia de CO₂ (figura 1b, línea roja), no hay cambios significativos ni en potencial ni en corriente para la señal Ic asociada a la primera reducción de las fenantrolinas, así mismo el proceso IV, referenciado al centro metálico no presenta cambio en el potencial. Por el contrario, la señal IIIc mostró un aumento significativo en su valor de corriente, lo que indica que la especie [Fe^{II}(phen)⁻]₃ participa en la catálisis molecular. La ausencia de las señales IIIa, IIa* y Ia* confirma esta aseveración. Se detectó una señal de reducción con alta intensidad de corriente, Ic* en -2.232 V vs Fc-Fc⁺, que puede estar asociada a la catálisis molecular de especies adsorbidas al electrodo en una forma reducida del compuesto precursor [Fe^{II}(phen)₃]²⁺. También se detectó una señal de oxidación en 0.384 V vs Fc-Fc⁺, probablemente relacionada con productos de reducción de CO₂.

La respuesta electroquímica del complejo [Fe^{II}(tpy)₂](BF₄)₂ (figura 1c, línea negra), presenta tres procesos redox reversibles, I, II y IV, con $\Delta E_p \approx 0.060$ V vs Fc-Fc⁺. é $i_{pc}/i_{pa} \approx 1$, los cuales se asocian a la reducción de ambos ligantes de terpiridina y al centro metálico respectivamente. Por otra parte, se observa una tercera señal de reducción irreversible, IIIc en -2.420 V vs Fc-Fc⁺ con un mayor valor de corriente de pico (-66.03 μ A) debido al mayor número de electrones intercambiados en comparación de los procesos I y II. También se detectó una señal ancha (I') alrededor de -0,840 V vs Fc-Fc⁺. Se puede observar que la adición de CO₂ (figura 1c, línea roja) al sistema modifica la voltamperometría en el valor de corriente de la señal IIIc, sin mostrar un cambio en el resto de las señales, indicando que las especies electrogeneradas [Fe⁰(tpy)₂] en el pico IIIc son las responsables de la catálisis molecular.

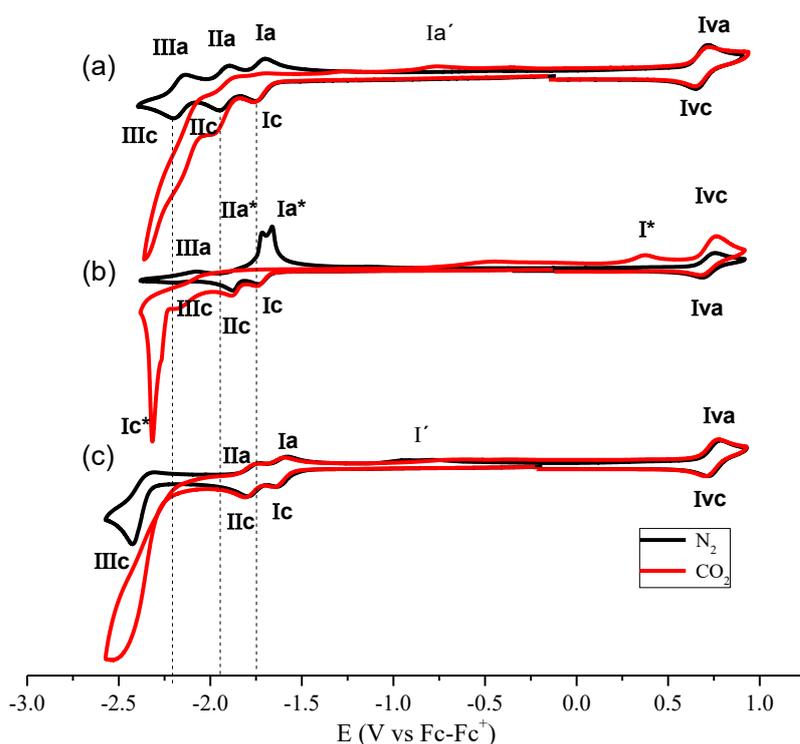


Figura 1. Voltamperometría cíclica de (a) [Fe^{II}(bipy)₃](BF₄)₂, (b) [Fe^{II}(phen)₃](BF₄)₂ y (c) [Fe^{II}(tpy)₂](BF₄)₂, 1mM en MeCN con TBAPF₆ como electrolito soporte, burbujeado con N₂ (línea negra), CO₂ (línea roja) a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ a partir de potencial de circuito abierto en sentido catódico. Electrodo de trabajo carbón vítreo.

Los experimentos que se llevaron a cabo con el electrodo de platino no mostraron diferencias respecto al de carbón vítreo, ya que presentaron el mismo comportamiento en cuanto a los valores de potencial redox, sin embargo, la señal IIIc del complejo [Fe(tpy)₂](BF₄)₂ no pudo ser observada.

Se realizó un análisis del pie de onda, FOW, para el complejo $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$, obteniendo una constante catalítica de $4.35 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el electrodo de carbón vítreo y de $0.75 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el electrodo de platino. Comparando los valores obtenidos en el análisis FOW existe una diferencia significativa entre ambos electrodos, debido a la contribución del platino en el proceso catalítico, lo cual se observó en las voltamperometrías. Este análisis no se presentó para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ debido a las complicaciones de adsorción y la nula actividad catalítica, respectivamente.

La figura 2 muestra los espectros UV-vis, del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en solución de MeCN con TBAPF₆ 0.1 M medidos cada 10 segundos durante 15 minutos en una celda electroquímica de capa fina ópticamente transparente (OTTLE por sus siglas en inglés), imponiendo un potencial de -2,20 V vs Fc-Fc⁺. En ausencia de CO₂, (figura 2a), los valores de absorbancia para la transición MLCT, que se encuentran a 515 nm disminuyen durante la electrólisis, alcanzando un valor cercano a 0.2 al final del experimento. No se detectan transiciones electrónicas típicas para bajos estados de oxidación en el hierro, o un cambio en la λ_{max} ,⁸ indicando así que la reducción tiene lugar sobre los ligandos polipiridínicos, sin cambios importantes en la geometría, ya que no se detectan un desplazamiento en el máximo de absorbancia. Cuando el experimento se llevó a cabo en presencia de CO₂ (figura 2b), la absorbancia para la transición MLCT también presentó una disminución en un tiempo de 7 minutos para después volver a incrementar hasta que se alcanzó un valor constante a partir de los 8 minutos. Esto se asocia a la regeneración del compuesto de coordinación ya que al aplicar este potencial se genera la especie reducida que reacciona con CO₂, volviendo a su forma oxidada y aumenta su valor de absorbancia; como resultado de la transferencia electrónica homogénea entre las especies reducidas $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]$ y el CO₂.

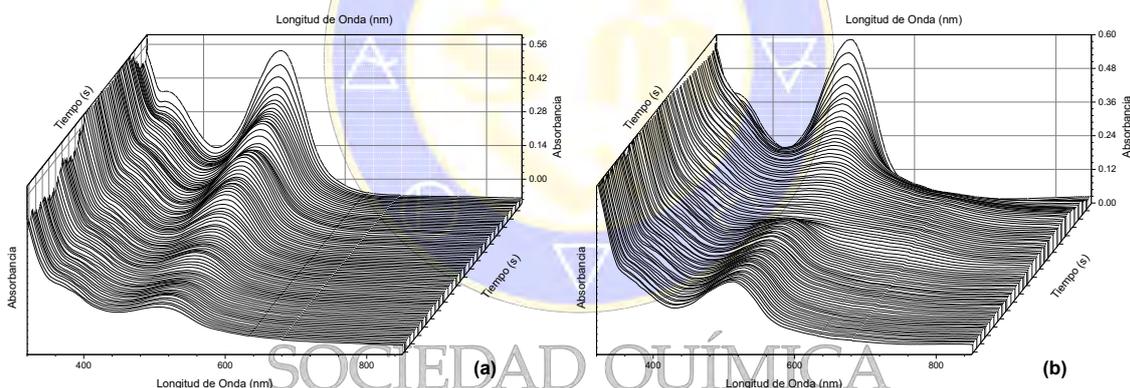


Figura 2. Experimento espectroelectroquímico de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3](\text{BF}_4)_2$ $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en MeCN con 0.1 M TBAPF₆. $E_{\text{imp}} = -2.20 \text{ V vs Fc-Fc}^+$. Medido cada 10 s durante 15 min, en ausencia (a) y presencia (b) de CO₂.

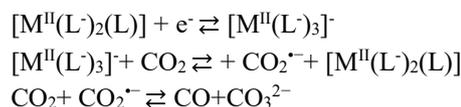
En el caso de los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ los estudios espectroelectroquímicos no presentaron cambio alguno, debido a la baja catálisis molecular en el potencial aplicado.

Con el fin de dar una comprensión teórica para la distribución electrónica de los orbitales accesibles donde se producen las reducciones, se realizaron cálculos DFT para las energías LUMO las cuales se enumeran en la tabla 2.

Complejo	LUMO(Degenerado) energía (eV)	LUMO+1 energía (eV)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$	-7.69	-7.68
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$	-7.50	-7.46
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$	-7.85	-7.70

Los orbitales LUMO son degenerados, es decir, poseen el mismo nivel energético y presentan simetría E doblemente degenerada, y están localizados principalmente en los anillos polipiridínicos, lo que indica que son más accesibles para aceptar electrones, lo cual empata con los resultados espectroelectroquímicos.

Teniendo en cuenta toda la discusión presentada anteriormente y el hecho de que complejos metálicos similares producen CO como producto principal para la catálisis molecular del dióxido de carbono, se propone el siguiente mecanismo de transferencia electrónica homogénea de esfera externa para complejos tris quelato $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{2+}$ (L=phen o bipy):



Conclusiones

En los compuestos de coordinación de Fe (II) con ligantes polipiridínicos, no son necesarios sitios de coordinación disponibles, ya que permiten llevar a cabo la catálisis molecular de CO_2 , debido al mecanismo de transferencia electrónica homogénea de esfera externa entre el dióxido de carbono y una de las formas reducidas de los complejos.

Los compuestos de coordinación de Fe (II) con ligantes polipiridínicos que poseen un valor de potencial redox más negativo son aquellos que en su estructura tienen el ligante con menor denticidad, además que presentan una constante catalítica mayor en la reducción de dióxido de carbono. Sin embargo, esta aseveración, no indica una disminución significativa en potencial aplicado para la reducción del CO_2 , debido a una baja interacción con el complejo metálico.

Bibliografía:

- (1) Chiericato, G.; Arana, C.; Casado, C.; Cuadrado, I.; Abruña, H. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Mediated by Transition Metal Complexes with Terdentate Ligands Derived from Diacetylpyridine. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 300–302, 32–42.
- (2) Savéant, J. M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- (3) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J. M. Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO_2 -to-CO Electrochemical Conversion. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (12), 2996–3006.
- (4) Savéant, J.-M. Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (7), 2348–2378.
- (5) Trasatti, S. International Union of Pure and Applied Chemistry Commission on Electrochemistry * the Absolute Electrode Potential : An Explanatory Note. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58 (7), 955–966.
- (6) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (27), 11235–11242.
- (7) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort, and D. J. F. Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian Inc., Wallingford*. 2016.
- (8) Hohloch, S.; Schweinfurth, D.; Sommer, M. G.; Weisser, F.; Deibel, N.; Ehret, F.; Sarkar, B. The Redox Series $[\text{Ru}(\text{Bpy})_2(\text{L})]_n$, $n = +3, +2, +1, 0$, with L = Bipyridine, “Click” Derived Pyridyl-Triazole or Bis-Triazole: A Combined Structural, Electrochemical, Spectroelectrochemical and DFT Investigation. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (11), 4437–4450.

Evaluación de los parámetros de activación cinéticos de los procesos de transferencia electrónica homogénea de la enzima GOD-AMCF

Marisela Cruz-Ramírez¹, María del Rosario Martínez-Hernández², Luis Ortiz-Frade^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México, ² Universidad Tecnológica de San Juan del río, lortiz@cideteq.mx.

Resumen:

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico, espectroscópico y espectroelectroquímico de la enzima glucosa oxidasa (GOD) y el mediador redox ácido monocarboxil ferroceno (AMCF) en solución acuosa, para elucidar el mecanismo de reacción y la constante de transferencia electrónica homogénea mediador-enzima. Se realizaron experimentos en presencia N₂, y D-glucosa, con el análisis de pie de onda (FOWA) se determinó la constante catalítica (k_s), se demostró la regeneración del catalizador y la enzima con los estudios de espectroelectroquímica. Y los parámetros de activación con el análisis de Eyring, con el estudio a diferentes temperaturas y la constante de interacción enzima-mediador con espectros Uv-vis.

Introducción

En los últimos 40 años se ha buscado el desarrollo de dispositivos para el control de diabetes, que permitan de manera simultánea la medición de glucosa en sangre y la liberación de fármacos, conocidos como páncreas artificial y el desarrollo de celdas enzimáticas implantadas en sistemas *in-vivo*. Estos dispositivos requieren la enzima glucosa oxidasa, debido a que el sitio activo de esta enzima esta embebido en su parte proteica, requieren un mediador redox, el cual permite mayor exactitud en la medida de glucosa, porque mejora la transferencia electrónica homogénea, sin embargo, desde el desarrollo de los primeros biosensores de glucosa, no se han establecidos modelos capaces de predecir la transferencia electrónica homogénea mediada con compuestos de coordinación. Uno de los factores que pueden ser fundamentales, es el reconocimiento molecular enzima-mediador. Por lo cual en este trabajo se plantea estudiar la transferencia electrónica de la enzima GOD con sistemas modelo como es el ácido monocarboxil ferroceno. Esto con la finalidad de establecer si mediante la si las interacciones moleculares entre los diferentes aminoácidos con la enzima GOD y el tipo de centro metálico, controlan la transferencia enzima-mediador y den pistas para establecer las bases para modelos de predicción¹⁻³. Se presenta el estudio electroquímico con control y cambios de temperatura así como concentración, para analizar el mecanismo de reacción. Y estudios espectroscópicos para determinar la interacción entre la enzima GOD y el mediador redox por excelencia el ácido carboxil ferroceno, los cuales se comprueban con acoplamiento molecular.

Metodología

Estudios electroquímicos a diferentes temperaturas: Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica con un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300, usando soluciones de compuesto 1×10^{-3} M en presencia de electrolito soporte 0.1M de buffer de fosfatos a pH 7.2, con control de temperatura. Se utilizó una celda convencional con un arreglo de tres electrodos. Como electrodo de trabajo y auxiliar se usó un disco de carbón vítreo ($\Phi = 3$ mm) y un alambre de platino respectivamente. Se empleó un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Antes de cada medición las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno por 3 minutos. La limpieza del electrodo de trabajo se realizó mediante un pulido manual con polvo de diamante (1 μ m), para posteriormente, enjuagarlo con agua y colocarlo en un baño ultrasónico por 60 segundos.

Determinación de las constantes de velocidad de transferencia electrónica a diferentes temperaturas:

Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica con un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300, usando soluciones de compuesto 1×10^{-3} M en electrolito soporte 0.1M de buffer de fosfatos pH 7.2, en presencia de glucosa 0.05 M y glucosa oxidasa 0.17 μ M. Se llevó a cabo un control de temperatura, con una celda electroquímica enchaquetada de control de temperatura Pine, se colocó un baño de agua a temperatura y flujo constante. Se utilizó una celda con un arreglo de tres electrodos y termómetro. Como

electrodos de trabajo y auxiliar se usó un disco de carbón vítreo ($\Phi = 3$ mm) y un alambre de platino respectivamente. Se empleó un capilar de Luggin con un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Antes de cada medición las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno por 3 minutos y se deja en atmosfera de nitrógeno. La limpieza del electrodo de trabajo se realizó mediante un pulido manual con polvo de diamante (1 μm), para posteriormente, enjuagarlo con agua y colocarlo en un baño ultrasónico por 60 segundos.

Estudios de la interacción GOD-mediador mediante espectroscopia UV-Vis y dicroísmo circular:

Las mediciones por espectroscopia UV-Vis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro ultravioleta visible Thermo-Scientific Evolution Array, en celdas de cuarzo de 1cm y 0.1cm de paso óptico con barrido de longitud de onda de 200 a 1100 nm. Las mediciones de dicroísmo circular se realizaron en espectrofotómetro de dicroísmo circular Biologic MOS500, en longitudes de 205 a 420nm y 420 a 650 nm, el paso óptico de 0.1cm y 1cm. Todas las mediciones se realizaron con control de temperatura de 25 a 60°C. Las mediciones se hicieron de la enzima glucosa oxidasa 0.17 μM y se realizaron 12 adiciones de 1/6mol del mediador (ácido carboxil ferroceno) hasta alcanzar 2 moles. Para poder calcular la afinidad del mediador con la enzima glucosa oxidasa (GOD).

Estudios de espectroelectroquímica UV-Vis y de dicroísmo circular V-Vis: Para los estudios de espectroelectroquímica se utilizó un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300 acoplado a un espectrofotómetro Thermo-Scientific de arreglo de diodos intervalo de 200-1100nm y un espectrofotómetro Biologic Mos 500 dicroísmo circular-Uv-vis. Se usó una celda de cuarzo de 1 mm de paso óptico, en el cual se introdujo un electrodo de malla de platino ópticamente transparente, como electrodo de trabajo. Se usó un alambre de platino como electrodo auxiliar y una referencia de Ag/AgCl. Previo a cada medición la solución fue saturada con nitrógeno para evitar interferencias del oxígeno. Se preparó una solución 1×10^{-3} M del mediador en buffer de fosfatos pH 7.2, en presencia de glucosa 0.05 M y glucosa oxidasa 0.17 μM . y se usó la técnica de cronoamperometría de pulso simple midiendo los cambios en el espectro electrónico en función del tiempo. El pulso neto se estableció a partir del potencial de circuito abierto hacia potenciales más positivos con respecto al potencial de pico anódico, con un tiempo de perturbación de 60 minutos.

Resultados

Para poder evaluar la constante de transferencia electrónica homogénea así como los parámetros de activación de la enzima-mediador. Se tomó un sistema de referencia, el cual por su buena actividad catalítica se localiza en biosensores comerciales, y es el ácido monocarboxil ferroceno (AMCF). En la figura 1 se muestran las respuestas electroquímicas para el AMCF 1×10^{-3} M en buffer de fosfatos pH 7.2, en presencia de glucosa 0.05 M y glucosa oxidasa 0.17 μM , a la velocidad de 1mV/s. Usando un arreglo de celda convencional de tres electrodos, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl, como electrodo auxiliar un alambre de platino y como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo ($\Phi = 3$ mm). El estudio se realizó de 25 a 60°C, con intervalos de 5°C. El mecanismo de la mezcla Mediador-enzima-sustrato presenta un mecanismo de reacción catalítica, lo cual se corrobora con la respuesta voltamperométrica, donde se presenta una meseta. Esta meseta tiene un incremento en corriente (catalítica (I_k)) respecto a la del mediador basado en el proceso de difusión, donde el cociente de estas corrientes nos indica la sensibilidad del mediador redox con la enzima. Como se puede observar en la figura 1, esta meseta aumenta (en corriente) proporcionalmente con el aumento de la temperatura, debido a la dependencia de la reacción con temperatura. Para poder evaluar esta dependencia se calcularon las constantes de transferencia electrónica homogénea entre la enzima-mediador, las cuales se obtienen con el método de análisis de pie de onda o FOWA por sus siglas en inglés [4]. Las constantes de transferencia electrónica homogénea calculadas son de 41800 a 936000 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, que corresponden al cambio de temperatura de 20 a 40°C, debido a que se presenta un cambio significativo se concluye que la dependencia de la temperatura es muy importante y con estos datos se usó la ecuación de Eyring para poder calcular los parámetros cinéticos de activación enzima-mediador. Se obtienen de entalpia de activación de 17.5kcal/mol y entropía de activación -37.413J/Kmol, lo que indica que la reacción esta desplazada a formar el compuesto activado y que presenta una mejor organización que los reactivos [5]. Que se presentan en la tabla 1.

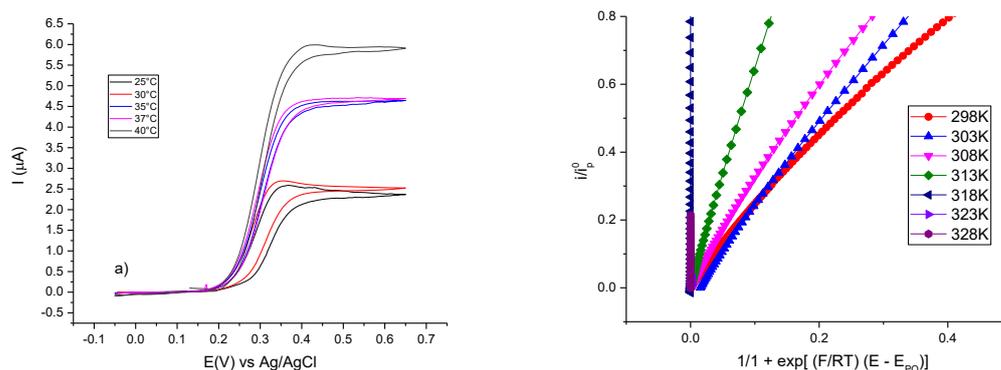


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos del compuesto ácido carboxil ferroceno 1×10^{-3} M, en buffer de fosfatos pH 7.2, en presencia de glucosa 0.05 M. y de la enzima GOD 0.17 μ M a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} y b) análisis FOWA de los sistemas mencionados anteriormente.

En la tabla 1 se presentan los parámetros cinéticos del complejo activado (enzima-mediador), calculados con la ecuación de Eyring (ecuación 1) una vez obtenido los datos de la constante de transferencia electrónica homogénea con el análisis de pie de media onda y se compara con el mediador O_2 .

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta^\circ S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta^\circ H^\ddagger}{RT} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

Tabla 1. Parámetros cinéticos del complejo activado enzima-mediador

	O_2	AMCF
ΔH^\ddagger (kcal/mol)	8.3	17.5
ΔS^\ddagger (cal/molK)	9	-37.413

Se demostró que la temperatura es primordial en esta reacción catalítica, por lo que se decidió estudiar la estructura secundaria en estas condiciones óptimas de la enzima. En la figura 2 se presenta el dicroísmo circular de la enzima glucosa oxidasa a 37°C , con adiciones del mediador redox AMCF de $10 \mu\text{L}$ de 0.2 moles, las adiciones se realizaron hasta 2 moles del mediador. Con cada adición se observa que un decremento en la elipticidad, pero no hay un cambio en la forma del espectro, por lo que la estructura secundaria sigue siendo un α -hélice, el conjunto de estos datos se atribuye a la interacción de los residuos de amino ácidos que se localizan cerca del sitio activo de la enzima con el mediador redox, formando un enlace peptídico. Y se corrobora con estudios del ultravioleta visible, donde la banda de absorción de 279 nm de las cadenas polipeptídicas de la enzima, correspondientes a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de las tirosinas presentes en la periferia de la enzima cercanas al centro redox de la misma. Las cuales se desplazan a mayores energías por el enlace peptídico que se forma con este residuo de amino ácido y el mediador redox^[6]. Y la aparición de las señales características del mediador redox (véase figura 3, para una mayor resolución).

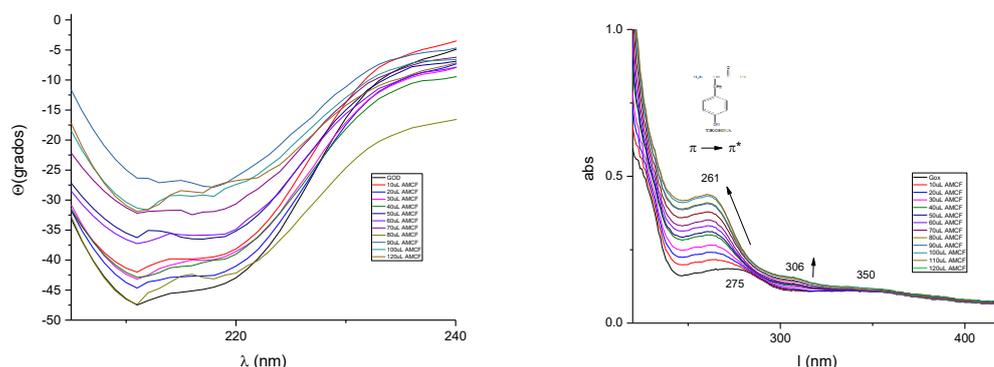


Figura 2. a) Espectro de dicroísmo circular de la enzima glucosa oxidasa 0.17 μM a 37°C con adiciones del mediador redox AMCF de 10 μL de 0.2 moles cada adición (corregidas por dilución) b) Espectro de Uv-vis de la enzima glucosa oxidasa 0.17 μM a 37°C, con adiciones del mediador redox AMCF de 10 μL (0.2 moles).

Se realizaron espectroelectroquímica con UV-vis, las mediciones se emplea la técnica cronoamperometría de pulso simple acoplada con espectroscopía UV-Visible con un equipo de arreglo de diodos. En la figura 3 se presenta una colección de espectros Uv-vis de 320 nm a 800 nm, obtenidos cada 10 segundos de una solución AMCF 4×10^{-3} M en una solución acuosa tamponada con buffer de pH 7.2. Para establecer los pulsos de potencial se obtuvo un voltamperograma del compuesto en la celda OTTLE y con base al resultado se determinó aplicar un potencial E_1 de 0.5 V vs Ag/AgCl durante 60 min. Donde en el tiempo cero se observa la especie de Fe^{2+} en el máximo de absorbancia 433 nm y conforme la imposición de potencial con el paso del tiempo tiende a bajar hasta desaparecer, pero no llega a una línea base de cero. Así como una nueva señal en 625 nm, que corresponde a espín prohibido ${}^2E_{g2} \rightarrow a^2E_{1g}$, dado de un estado excitado de la molécula, conforme el tiempo de electrolisis. Cuando se realiza el experimento en presencia de la enzima GOD y d-glucosa, se observa en el tiempo cero un máximo en 433 nm de la transición del centro metálico Fe^{2+} y con la imposición de potencial respecto al tiempo esta señal no desaparece pero si baja en intensidad, mientras que una nueva señal en 625 nm correspondiente al centro metálico oxidado Fe^{3+} aumenta en los primeros 40 segundos para después estabilizarse en un valor de absorbancia, lo que nos confirma el mecanismo de reacción catalítico, donde a pesar de la imposición de potencial el mediador redox y la enzima no se agotan en su estado oxidado y reducido.

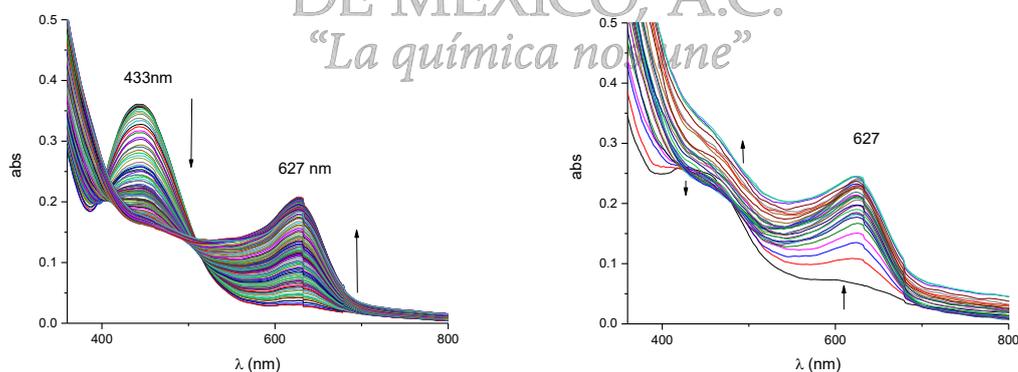


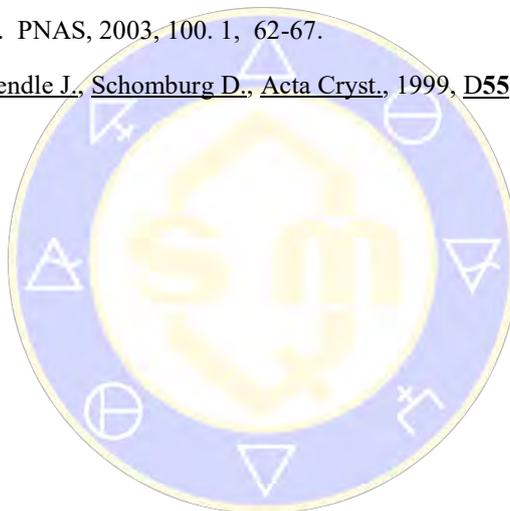
Figura 3. a) Espectro de Uv-vis de la enzima Glucosa oxidasa 0.67 μM y del mediador redox AMCF 4 mM, obtenido con la imposición de un potencial 500 mV vs Ag/AgCl con respecto al tiempo (1 hora). b) Espectroscopia de Uv-vis de la enzima Glucosa oxidasa y el mediador redox AMCF obtenido con la imposición de un potencial 500 mV vs Ag/AgCl con respecto al tiempo (1 hora).

Conclusiones

Los parámetros cinéticos de la interacción de la enzima y el mediador redox, nos ayuda a comprender como es la reacción en la formación del complejo activado y esto a su vez nos da indicios de las interacciones más representativas en la catálisis. Con el microísmo circular se puede determinar la estructura secundaria de la enzima la cual le da su función y no cambia con las adiciones del mediador por lo que no impide que cumpla sus funciones catalíticas, y nos da un indicio que se implica en la estructura de la enzima GOD. Además que en la periferia de la enzima se dan las mayores interacciones.

Bibliografía

- [1] Gregg, B.A.; Heller, A. Anal. Chem. 1990, 62, 258-263.
- [2] Lin, Y.; Yantasee, W.; Wang, J. Front. Biosci. 2005, 10, 492-505.
- [3] Nicholson, R. S.; Shain, I., Analytical Chemistry 1964, 36, 706-723.
- [4] Costentin C., Drouet S., Robert M., and Savéant J.M, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 27, 11235–11242.
- [5] Roth J.P., and Klinman J. PNAS, 2003, 100. 1, 62-67.
- [6] Wohlfahrt G., Witt S., Hendle J., Schomburg D., Acta Cryst., 1999, D55, 969-977.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Materiales carbonosos para preparación de bioelectrodos (anódicos)

Cristhian Humberto Arredondo Baeza¹, Bibiana Cercado Quezada², Prisciliano Hernández Martínez¹, Julia María Domínguez Soto¹

¹ Área de energías, Universidad Politécnica de Francisco I. Madero, Domicilio Conocido, Tepatepec, Hidalgo, C.P. 42640, México; e-mail: 1503074585@upfim.edu.mx.

² Dirección de ciencias, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Parque Tecnológico Querétaro –Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Qro. México.

Resumen

El presente trabajo describe la modificación de bioelectrodos de carbón con resina epoxica mediante el uso de diversos sustratos (acetato de sodio y cloruro de amonio) para su posterior incorporación en celdas de combustible microbianas. Obteniendo potenciales de celda y anódicos similares a los electrodos carbonosos comerciales, así como la evaluación de tiempos de crecimiento de los microorganismos presentes en el lixiviado de composta (anolito), tiempos de recuperación de los microorganismos y tiempo de alcance de potenciales máximos.

Introducción

La celda de combustible microbiana es considerada un sistema bioelectroquímico (BES por sus siglas en inglés) que convierte la energía química en energía eléctrica mediante reacciones catalizadas por microorganismos bajo condiciones anaeróbicas [1]. Los microorganismos catalizados electroquímicamente reaccionan mediante interacciones con los electrodos, que son, ánodo y/o cátodo [2].

Recientemente, las celdas de combustible microbianas (MFC por sus siglas en inglés) han sido investigadas de forma intensiva en algunos laboratorios académicos como una tecnología potencial para la generación de bio-energía a partir de fuentes de carbono orgánico como son las aguas residuales, lodos y algunos tipos de biomasa lignocelulosa. En la MFCs, los microbios forman una biopelícula anódica capaz de realizar la oxidación de los sustratos (materia orgánica) por respiración anaeróbica, liberando así electrones (e^-) y protones (H^+). Los electrones son transferidos del ánodo al cátodo mediante un circuito externo. Simultáneamente, los protones contenidos en la solución migran a través de la membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés) hacia el cátodo donde los electrones son usados para reducir el oxígeno [3].

Los materiales carbonosos surgen como una opción viable de bioánodos debido a sus propiedades físicas, alta conductividad, amigables con el medio ambiente y principalmente por su bajo costo. Se han realizado una gran variedad de modificaciones sobre los materiales utilizados como ánodos, teniendo como principal objetivo el incremento en los rangos de producción de energía de las MFCs. Las modificaciones iniciales más significativas se registraron utilizando materiales carbonosos como sustitutos de metales, los cuales representaban un elevado costo y baja respuesta a los parámetros deseados. Las modificaciones iniciales se han aplicado a materiales carbonosos diversos derivados del carbón tal como, la tela de carbón, espuma de carbón, fieltro de carbón, gránulos, barras, etc. [3].

En este trabajo se estudiará la interacción de electrodos carbonosos modificados con diversos sustratos (acetato de sodio, cloruro de amonio y agar bacteriológico) y su desempeño mediante microorganismos contenidos en el lixiviado de composta mediante la implementación de celdas de combustible microbianas.

Exposición

Al realizar modificaciones a los diversos electrodos utilizados como ánodos se busca aumentar los rangos de producción de energía. Sin embargo, es importante considerar de igual forma el tema de los microbios y su desempeño en el bio-ánodo para la formación de la bio-película, ya que esta es la encargada de producir los sustratos necesarios para la producción no sólo del biohidrógeno, sino también de los diversos bio-

combustibles posibles de obtener gracias a las MFCs. Al realizar la implementación de una selección de sustratos dentro de la estructura del bio-ánodo se busca mejorar la adhesión de los microbios aprovechando la parte interna del ánodo, recordando que la reacción en los electrodos se lleva únicamente en la superficie debido al efecto de la doble capa de Helmholtz.

Materiales y reactivos

- Carbón activado.
- Resina epoxica.
- Agar bacteriológico (sólido).
- Acetato de sodio.
- Cloruro de Amonio.
- Buffer de fosfatos de potasio 0.05M y pH=7
- Membrana de polisulfonatos (CMI-7000 ultrex) (diámetro de 5.5 cm)
- Malla de acero inoxidable 2 x 2 cm (Cátodo)
- Bioánodos de 1.5 x 1.5 cm cada uno.
- Silicón de plomería
- Taponos de goma

Preparación de electrodos

Los electrodos se diseñaron y prepararon de acuerdo a la literatura [1, 6, 7], así como en estudios estadísticos que permitieron encontrar las condiciones y proporciones óptimas para su implementación presentadas en este trabajo.

Preparación de reactivos

Lixiviado de composta

Para la obtención de 300 mL de lixiviado de composta:

- 400 mL de agua destilada grado analítico.
- 266.66 mL de composta (para realizar la medición se utilizó un vaso de precipitados)
- 1.488 g de KCl
- 0.32 g CH_3COONa

En las cantidades presentadas anteriormente se consideró la pérdida de sólidos por filtración en un valor de aproximadamente 100 mL.

Preparación de solución Buffer de fosfatos de potasio 50 mM (0.05M), pH= 7

- 300 mL de agua destilada grado analítico.
- 1.0989 g de KCl
- 0.9966 g de K_2HPO_4
- 1.2654 g de KH_2HPO_4

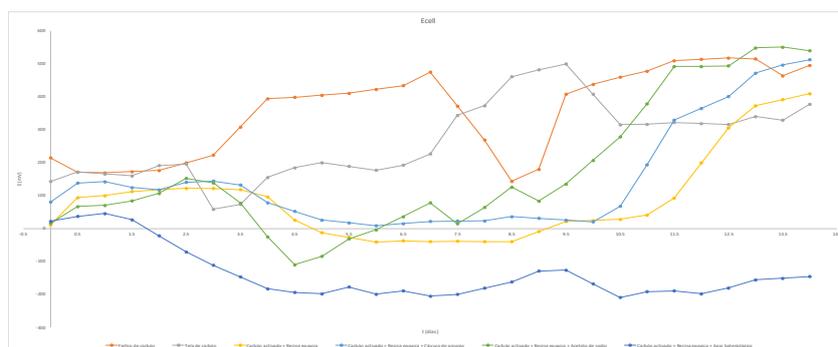
Para realizar el ajuste de pH se adicionó KCl 50 mM (0.05M).

Discusión de resultados

Potenciales de celda, anódicos y catódicos.

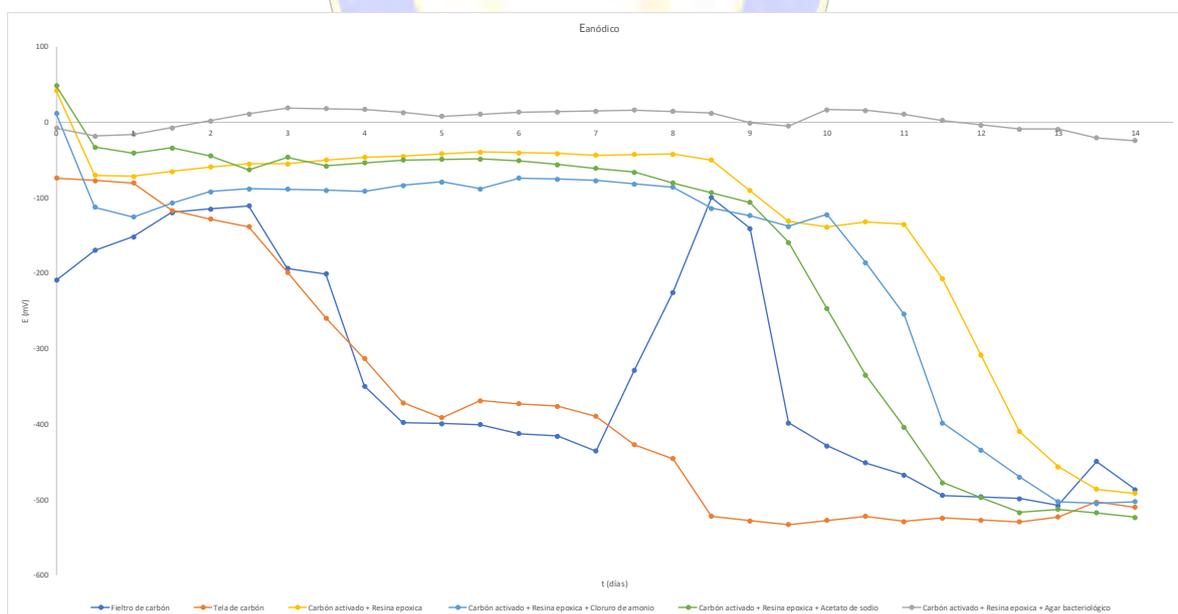
El control de los datos se llevó a cabo en el programa Excel, realizando tablas y gráficas del comportamiento de la celda.

Posterior a 14 días de monitoreo de potenciales de celda, potenciales anódicos y potenciales catódicos de las 6 celdas instaladas se observó un comportamiento transiente en las gráficas de tres de dichas celdas correspondientes a los bioánodos modificados, tal y como se observa en la Gráfica 1 y Gráfica 2.



Gráfica 1. Comportamiento del potencial de celda tanto de los electrodos modificados, como los comercialmente empleados, destacando el desempeño de los electrodos anódicos modificados que logran asemejarse a los de tela y fieltro de carbón, exceptuando la modificación

de agar bacteriológico debido a que este es consumido por las bacterias en el medio.



Gráfica 2. Desempeño de los potenciales anódicos de los electrodos comerciales versus los electrodos carbonosos modificados, mostrando un comportamiento similar posterior a 12 días.

Al tratarse de una celda galvánica que opera con microorganismos electroactivos fue necesario realizar periódicamente (cada 3 días) un mantenimiento preventivo del sistema, el cuál consistía en la alimentación de los microorganismos (anolito) mediante Acetato de sodio (0.164 g de acetato por cada 20 mL de lixiviados), y un proceso de aireado a la solución Buffer (catolito) mediante la transferencia del buffer de un vaso de precipitados a otro en repetidas ocasiones para que se reoxigenara y mantener la estequiometría de las reacciones redox.

Se observaron disminuciones en cuanto a las diferencias de potencial registradas por la celda, lo cual se atribuye a la posible limitante tanto del oxígeno presente en la solución amortiguadora, como del sustrato de los microorganismos, motivo por el cual se realizó el mantenimiento preventivo de las celdas antes mencionado, el cual provocó un aumento en los diferenciales de potencial.

El seguimiento de las celdas de combustible microbianas se llevó a cabo mediante un multímetro (STEREN MUL-600) para realizar las mediciones pertinentes de E_{celda} y $E_{cátodo}$ mediante la utilización de un electrodo de referencia (Ag/AgCl) respectivamente, obteniendo $E_{ánodo}$ mediante la siguiente expresión:

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Curva de polarización

Una curva de polarización consta de tres regiones: 1) Pérdidas por activación (energía requerida para alcanzar la región 2) la cual permite alcanzar la región de pérdidas óhmicas; 2) Pérdida óhmica (es el rango de energía aprovechable de la celda); 3) Pérdida por transferencia de masa (la transferencia de masa ocurre cuando una carga viaja por el circuito interno de un electrodo a otro, ya que esta carga no puede viajar sola, sino que viaja acompañada del átomo de donde proceda en los electrodos [4].

Se realizaron curvas de polarización utilizando la técnica de voltaje a circuito abierto (OCV por sus siglas en inglés) utilizando un potencióstato/galvanostato (BioLogic, modelo VSP-CHAS) aplicando un rango de resistencias de 100Ω a 3000Ω mediante una caja de resistencias (TENMA 72-7270), la cual se encargó de cerrar el circuito para lograr obtener la medición del potencial de salida con respecto a una carga externa debido a que la eficiencia de la celda depende directamente de este factor.

Conclusiones

La modificación de electrodos a base de carbón activado y resina epoxica, acetato de sodio y cloruro de amonio arrojó datos prometedores para su uso y aplicación en celdas de combustible microbiana mejorando significativamente el desempeño de los bioánodos y de la celda respectivamente.

A partir de estos resultados se podrá partir para realizar las mejoras necesarias y optimizar la eficiencia de los bioánodos, así como de las proporciones idóneas para su elaboración.

Referencias bibliográficas

- [1] Ermete Antolini, Composite material for polymer electrolyte membrane microbial fuel cell. Biosensors and bioelectronics, Vol. 69, pp. 54-70, 2015.
- [2] The Hai Pham, Peter Acelterman, Wily Verstraete. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects, Trends in biotechnology, Vol. 27, No. 3, pp. 168-178.
- [3] Minghua Zhou, Jie Yang, Hongyu Wang, Tao Jin, Daniel J. Hassett, Tingyue Gu, Chapter 9- Bioelectrochemistry of Microbial Fuel Cells and their Potential Applications in Bioenergy, Bioenergy research: Advances and Applications, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59561-4.00009-7>.
- [4] Benziger, Journal of Power Source. The performance curve for engineering analysis of fuel cells, No. 155, pp. 272-285.
- [5] Madihah Miskan, Manal Ismail, Mostafa Ghasemi, Jamaliah Md Jahim, Darman Nordin, Mimi Hani Abu Bakar, 2015. Characterization of membrane biofouling and its effect on the performance of microbial fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, pp. 1-10.
- [6] Chih-Hung Wu, Yun-Yan Tsai, Chi-Wen Lin, 2016. Modifying membrane anode in a microbial fuel cell to improve removal of gaseous ethyl acetate without reducing generation of electricity, Journal of the Taiwan Institute Of Chemical Engineers, pp. 1-8.

CONTENIDO

Estudio de Transiciones de Fase del Sistema Cristalino y Co-amorfo Carvedilol-Simvastatina 390

Análisis de la energía libre de la superficie de un sólido de alta energía, mediante la termodinámica de interfases y la determinación de πe por el método de Cromatografía de Gases Inversa, aplicados a la recuperación mejorada de hidrocarburos. 393

Producción del Radical Vinilo (CH_2CH) en la Dinámica de Fragmentación Compleja de Acrilato de Metilo a 193 nm 401

Obtención de un catalizador a partir del cascara de huevo y su aplicación en la obtención de biodiesel. 404

Evaluación de vinos peruanos utilizando una nariz electrónica conformada por sensores a base de SnO_2 dopados con Pt 411



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio de Transiciones de Fase del Sistema Cristalino y Co-amorfo Carvedilol-Simvastatina

Diana López, Javier Gutiérrez, Cecilia Martínez, Marcelo Videa, Luz María Martínez*

Departamento de Ciencias: Química y Nanotecnología¹, Escuela de Ingeniería y Ciencias². Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur Col. Tecnológico C.P.64849 Monterrey, N.L., México

luzvidea@itesm.mx *

Resumen

El estado amorfo es de gran interés en la industria farmacéutica debido a la mayor solubilidad que muestran los fármacos amorfos en comparación con sus respectivas formas cristalinas. Para inhibir recristalización de la fase amorfa es común agregar un segundo componente el cual puede ser un segundo principio activo farmacéutico, con la ventaja de que al introducir un segundo fármaco podría generarse una formulación con fines terapéuticos combinados. Estudios previos limitan su estudio a composiciones molares 1:1, abriendo una enorme área de oportunidad para evaluar transiciones de fase y estabilidad del estado amorfo en una gama más amplia de composiciones. En el presente trabajo se estudiaron transiciones de fase del sistema cristalino y co-amorfo simvastatina- carvedilol (SIM-CAR) el cual resultó ser estable en el estado amorfo en todas las composiciones estudiadas.

Introducción

Más de un tercio de los fármacos orales usados para el tratamiento de enfermedades de alta incidencia, contienen principios activos poco solubles. Una estrategia prometedora para mejorar su solubilidad es la transformación de estos fármacos de su estado cristalino a su estado amorfo, ya que se ha demostrado que una sustancia amorfa es generalmente más soluble que su forma cristalina. Sin embargo, debido a su metaestabilidad, los fármacos amorfos tienden a recristalizar en función del tiempo y ante cambios de temperatura. Una estrategia que ha resultado exitosa para mejorar la estabilidad en el estado amorfo es la adición de un segundo componente que inhibe la cristalización; este segundo componente puede ser un excipiente o puede ser un segundo principio activo de tal forma que se pueden obtener formulaciones co-amorfas que podrían ser usadas para tratamientos de terapia combinada. En la mayoría de los estudios reportados en la literatura de fármacos co-amorfos, los dos componentes se mezclan en proporciones molares 1:1, puesto que se cree que en esta relación el sistema es más estable; pero en realidad se carece de información de estabilidad y de transiciones de fase de sistemas amorfos a diferentes composiciones y diferentes temperaturas. Es por esto que existe una área de oportunidad para realizar estudios sistemáticos para construir diagramas de fase que permitan mostrar el comportamiento de la estabilidad o resistencia a la cristalización al mezclar principios activos de diferente naturaleza y diferentes composiciones; así como del comportamiento de T_g en función de la composición. [1]

Consideramos que un estudio sistemático de un sistema binario de ingredientes activos farmacéuticos que incluye la construcción de diagramas de fase y la descripción del comportamiento de las temperaturas de transición vítrea en función de la composición proporciona información fundamental para definir la viabilidad de una formulación amorfa estable y con una composición relevante para su uso en terapias complementarias.

En el presente trabajo, se presenta el estudio de una formulación co-amorfa carvedilol-simvastatina en la que se realizó la selección de los ingredientes farmacéuticos activos de acuerdo con el efecto terapéutico combinado.

La resistencia contra la cristalización y el comportamiento de la temperatura de transición vítrea, T_g , se estudiaron mediante mediciones calorimétricas en función de la composición y el tiempo de

almacenamiento. Se encontró que las formulaciones binarias estudiadas presentaban estabilidad térmica a largo plazo en el estado amorfo.

Materiales

Los ingredientes farmacéuticos activos se adquirieron de Sigma Aldrich; sus estructuras químicas y su actividad terapéutica se presentan en la Figura 1.

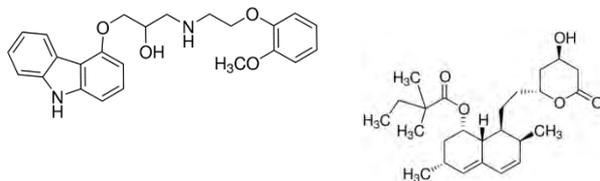


Figura 1. Estructuras químicas para los ingredientes farmacéuticos activos: izquierda carvedilol (hipertensión) y derecha simvastatina (hipercolesterolemia)

Métodos

Las mezclas cristalinas de los sistemas farmacéuticos binarios estudiados se pesaron de acuerdo a la fracción molar correspondiente y mezclaron en un mortero. Los sistemas co-amorfos se prepararon mediante fusión-enfriado. Las mezclas se fundieron en recipientes de aluminio dentro de un horno y se enfriaron a temperatura ambiente. Para la caracterización térmica, las muestras se analizaron usando un DSC Pyris Diamond (Perkin Elmer) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente, las muestras cristalinas se enfriaron *in situ* y se calentaron de nuevo para determinar su temperatura de transición vítrea (T_g). Se estudió la estabilidad durante el almacenamiento mediante difracción de rayos X en polvo (Rigaku Miniflex 600), con un voltaje de 30 kV y 15 mA utilizando la radiación de una fuente de cobre ($K\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å). Las muestras amorfas se prepararon y analizaron en un cubreobjetos y se almacenaron en un desecador a vacío a 25°C. Las muestras se midieron en diferentes periodos de tiempo de almacenamiento.

Resultados y Discusión

La Figura 2a muestra los termogramas para el sistema SIM-CVD en sus fracciones molares $X_{SIM}=0.3, 0.5$ y 0.7 así como sus componentes puros. Las señales endotérmicas presentes en las mezclas corresponden a la fusión de la composición eutéctica. Un segundo proceso, que ensancha la señal o se muestra como un hombro se interpreta como la temperatura del liquidus, correspondiente a la fusión completa de la mezcla. En el caso de los componentes puros, la temperatura de fusión para CVD es 115.8 °C que concuerda con el valor reportado para la forma polimórfica II [2] mientras que la temperatura de fusión para SIM, 133 °C, corresponde al único polimorfo estable en condiciones estándar. La Figura 2b muestra los procesos de transición vítrea. Los termogramas muestran que tanto los componentes puros como el sistema binario son estables durante el calentamiento, ya que no se observa ninguna otra transición que pudiera indicar la recristalización. A partir de los valores de temperaturas de fusión y de liquidus se construyó el diagrama de fases que se muestra en la Figura 2c. A partir de estos datos se sugiere la ubicación de la composición eutéctica en la composición $X_{SIM}=0.5$. En el diagrama también se incluyen los valores de transición vítrea que muestran un efecto plastificante de la simvastatina sobre el carvedilol, es decir, hay una disminución de los valores de T_g tras la adición de SIM a la mezcla.

La Figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X para la muestra co-amorfa 1:1 en diferentes periodos de almacenamiento. Para todas las formulaciones binarias no se presentaron señales de recristalización para el periodo de tiempo en evaluación (actualmente un año).

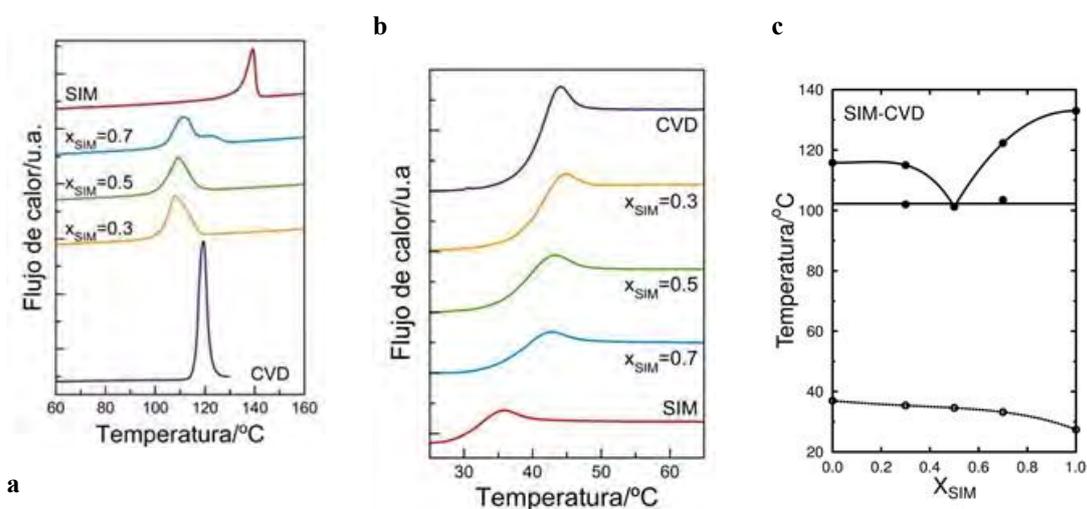


Figura 2 Resultados de transiciones de fase del sistema SIM-CVD: a) termogramas de muestras cristalinas obtenidos por DSC usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. b) Termogramas de muestras amorfas 10 °C/min c) Diagrama de fases del sistema SIM-CVD.

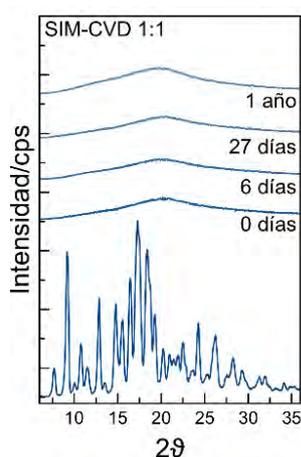


Figura 3 Patrones de difracción de rayos X de muestras en estado amorfo que se estudiaron en función al tiempo. Formulación co-amorfa SIM-CVD 1:1. Para cada difractograma se muestra el tiempo de almacenamiento en días

Conclusiones

Los estudios estructurales realizados en función del tiempo de almacenamiento revelaron que el sistema SIM-CRV presenta estabilidad en el estado amorfo por tiempos prolongados de almacenamiento en un rango de fracciones molares de SIM de 0.3 a 0.7 lo que abre la posibilidad a formulaciones farmacéuticas de terapia combinada con solubilidades mayores a las presentadas por los componentes puros cristalinos.

Referencias

- [1] L.M. Martínez, M. Videá, N. Gonzalez, H. Ramirez, S. Castro, Long-term stability of new co-amorphous drug binary systems: Study of glass transitions as a function of composition and shelf time, *Molecules* 2016, 21(1712),1-13. / doi:10.3390/molecules21121712
- [2] K. Beattie, G. Phadke, J. Novakovic, Carvedilol, *Profiles Drug Subst., Excipients, Relat. Methodol.* 2013, 38:113 / doi:10.1016/B978-0-12-407691-4.00004-6.

Análisis de la energía libre de la superficie de un sólido de alta energía, mediante la termodinámica de interfases y la determinación de π_e por el método de Cromatografía de Gases Inversa, aplicados a la recuperación mejorada de hidrocarburos.

Jonathan Godínez Hernández¹. M. en C Jaime Pio Noriega Bernechea². Dr. Simón López Ramírez³. M. en C Carlos Guzmán de las Casas⁴.

^{1, 2, 3, 4} Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Coyoacán CP04510, Ciudad de México.

¹E-mail: jonathangodineziq@gmail.com, ²E-mail: noriegajaimesr@gmail.com

El sector energético en México vive una situación desafiante debido al surgimiento de grandes retos en la explotación de yacimientos petroleros, por esta razón nuestro proyecto se enfoca en la recuperación mejorada de hidrocarburos por medio de la inundación química con tensoactivos capaces de modificar la energía libre de la superficie de la roca del yacimiento y facilitar la extracción del hidrocarburo. En este campo de aplicación la Termodinámica molecular, los Fenómenos de superficie y las Fuerzas intermoleculares son de gran importancia, razón por la cual desarrollamos la técnica de Cromatografía de gases Inversa y un Modelo Teórico que nos permite evaluar π_e (energía superficial de adsorción), σ_S^d (componente de dispersión) y la componente ácido-base de la energía libre de la superficie de dicha roca, apoyados de la teoría de F.M. Fowkes, W.D. Harkins, Van Oss, J. Schultz y los potenciales intermoleculares. Se obtuvieron resultados que son de gran interés para el sector de investigación y desarrollo energético del país.

Introducción

Uno de los retos de la recuperación mejorada de hidrocarburos en yacimientos naturalmente fracturados es incrementar su factor de recuperación, caso particular que se presenta en las reservas petroleras de México.

La recuperación mejorada es uno de los procesos más eficientes para lograr condiciones favorables en el yacimiento y facilitar la extracción del hidrocarburo, esta consiste en el uso de tensoactivos que muestren afinidad a la superficie de la roca que permitan modificar su mojabilidad, disminuir las fuerzas capilares que retienen embebido al hidrocarburo e inhibe su extracción.

En el sistema agua/hidrocarburo/roca se encuentran presentes interacciones moleculares de interés para la fisicoquímica de interfases, disciplina bajo la que se desarrolla nuestro proyecto y se enfoca el objetivo principal que es alcanzar el mayor abatimiento posible de la σ_{SL} (tensión interfacial) del sistema o disminución de la σ_S (energía libre total de la superficie sólida). Dicha disminución o abatimiento sólo se puede determinar haciendo uso de los conocimientos teóricos de fenómenos de superficie y de la técnica de cromatografía de gases inversa (IGC) por sus siglas en inglés, para conocer la energía libre total de la superficie y calcular su alteración.

Se hace uso de las ecuaciones de la teoría de F.M. Fowkes⁽¹⁾, W.D. Harkins⁽²⁾ y Van Oss⁽³⁾ para calcular σ_{SL} , ya que se trata de una superficie de alta energía. Es de suma importancia mencionar que el análisis directo por medio de ángulo de contacto es inadecuado, ya que se encuentran presentes errores de medición de la energía superficial del sólido a consecuencia del efecto de histéresis causado por la rugosidad de la superficie. Por lo que proponemos la medición de la energía superficial de adsorción por medio del método de cromatografía de gases inversa de acuerdo con la ecuación de W.D. Harkins⁽²⁾ $\pi_e = \sigma_S - (\sigma_L + \sigma_{SL})$ y determinar la componente de dispersión de la superficie de la roca apoyados de la ecuación de F.M. Fowkes

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^d \sigma_L^d}$$

Una vez evaluada π_e y la componente de dispersión del sólido (σ_s^d), se hace uso de la teoría de Van Oss⁽³⁾ $\pi_e = \sigma_s - \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_L^{LW}\sigma_s^{LW}} + 2\{\sqrt{\delta_L^+\delta_L^-} + \sqrt{\delta_s^+\delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^+\delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^-\delta_s^+}\}$. La cual involucra los términos de cohesión y polares, que sumados al término de dispersión hacen posible estimar σ_s la energía libre total de la superficie de la roca.

Inicialmente se propone un sistema sólido/vapor (γ_{sv}), debido a que en la técnica de cromatografía el objetivo es que se adsorba un gas característico sobre la superficie de la roca, sin embargo, los autores mencionados utilizan la siguiente nomenclatura $\sigma_L^d; \sigma_{SL}$, para hablar de las componentes de dispersión del líquido y de la Interfase líquido/sólido respectivamente. Concepto que es válido, ya que el gas adsorbido se considera como líquido condensado cuando este alcanza el equilibrio en la superficie de la roca.

$$d\gamma = \Gamma RT \cdot \ln p \quad \text{Isoterma de adsorción de Gibbs}$$

$$\gamma_s - \gamma_{sv} = \pi_e = - \int_0^p d\gamma = RT \cdot \int_0^p \Gamma \cdot d \ln p' \quad \text{Definición de } \pi_e$$

$$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv} = \frac{RT}{\Sigma} \int_0^p n \cdot d \ln p'$$

$$\pi_e = \sigma_s - (\sigma_L + \sigma_{SL}) \quad \text{Ecuación de Harkins} \quad \sigma_{SL} = \sigma_s + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_L^d} \quad \text{Ecuación de Fowkes}$$

La ecuación de Fowkes-Harkins es útil solo para calcular la componente de dispersión de la roca

$$\pi_e = 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_L^d} - 2\sigma_L \quad \text{Ecuación de Fowkes-Harkins} \quad \sigma_s^d = \frac{(\pi_e + 2\sigma_L)^2}{4\sigma_L^d} [=] \frac{mJ}{m^2} \quad \text{Componente de dispersión del sólido}$$

$$\sigma_{SL} = \sigma_L + \sigma_s - 2\sqrt{\sigma_s^{LW}\sigma_L^{LW}} + 2\left\{\sqrt{\delta_L^+\delta_L^-} + \sqrt{\delta_s^+\delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^+\delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^-\delta_s^+}\right\}$$

Ecuación de Van Oss para obtener la componente ácido-base de la roca

$$\sqrt{\delta_s^-} = \frac{B\sqrt{\delta_{L1}^-} - A\sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^+}\sqrt{\delta_{L1}^-} - \sqrt{\delta_{L1}^+}\sqrt{\delta_{L2}^-}}$$

Componente polar negativa del sólido

$$\sqrt{\delta_s^+} = \frac{B\sqrt{\delta_{L1}^+}\sqrt{\delta_{L1}^-} - A\sqrt{\delta_{L1}^+}\sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L1}^-}\delta_{L2}^+\delta_{L1}^-} - \sqrt{\delta_{L1}^-}\delta_{L1}^+\delta_{L2}^-}$$

Componente polar positiva del sólido

Metodología

Para realizar la experimentación es necesario acondicionar la muestra del sólido de alta energía (roca de yacimiento) y roca estándar (Calcita) a un tamaño de partícula promedio conocido, para ello se muelen ambas rocas y se someten a un proceso de tamizado para lograr alcanzar un tamaño promedio de partícula entre las mallas 80-100. Este tamaño de partícula nos permitirá disminuir la variación de resultados debido a la caída de presión y mantendrá el flujo de gas constante dentro de la columna de vidrio del cromatógrafo.

Posteriormente ambas rocas deben someterse al método de limpieza ME29 desarrollado por la Unidad de Servicios a la Industria Petrolera (USIP), UNAM.

El método de cromatografía de gases inversa descrito en (Figura 1), consiste en empacar una columna de vidrio de dimensiones conocidas con la muestra de roca previamente tratada, la columna se monta dentro del cromatógrafo y se debe acondicionar a una temperatura y presión conocida para realizar el análisis. Con ayuda de una micro-jeringa se inyecta de uno a tres microlitros de un líquido de referencia con propiedades conocidas, ejemplo de ellos se muestran en la (Tabla 1).

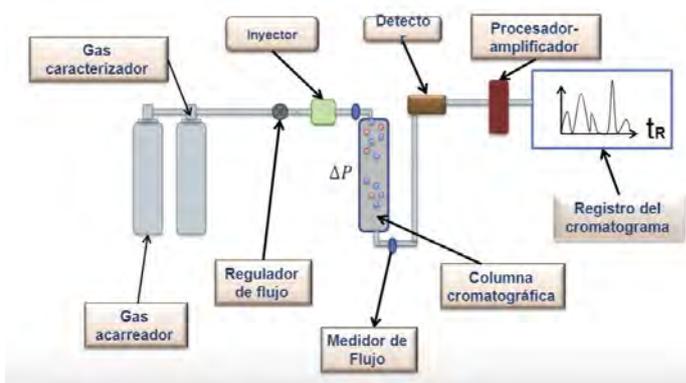


Figura 1. Descripción del método de cromatografía de gases inversa



Figura 2. Cromatógrafo Hewlett Packar 5890 serie II

Para el caso del líquido de referencia es necesario conocer su componente de dispersión σ_L^d , esta condición permite calcular la componente de dispersión del sólido σ_S^d . Al inyectarse dicho líquido se gasificará de inmediato en el inyector del cromatógrafo para introducirse en la columna de vidrio como gas caracterizador y se adsorberá en la muestra de roca que se encuentra empacada a lo largo de la columna.

El sistema está compuesto por una fase estática y una fase móvil como se muestra en la (Figura 3), se pretende que la fase móvil (Gas caracterizador) se adsorba en la fase estática (roca), de esta manera poder calcular el volumen de retención del sistema que dependerá de la magnitud de las componentes de dispersión y polares.

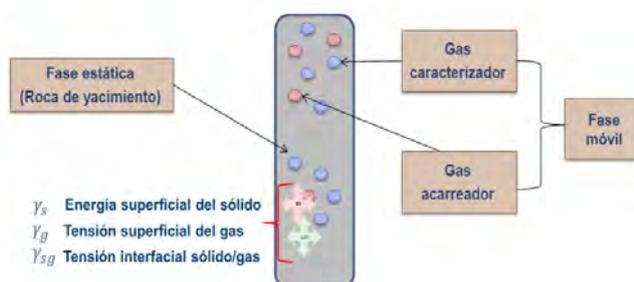


Figura 3. Sistema de estudio

La técnica experimental inicia al hacer pasar un flujo constante del gas acarreador a través del regulador de flujo, inyector y medidor de flujo que se ubican antes de la columna de vidrio. Posteriormente se introduce el líquido de referencia para que se adsorba en la fase estática que se encuentra empacada en la columna de vidrio. Una vez que el gas caracterizador recorrió la columna de vidrio, pasará por un detector y finalmente por el procesador para obtener el cromatograma del comportamiento del sistema como se muestra en la (Figura 1). Este procedimiento se debe repetir por lo menos con cuatro líquidos de referencia con

propiedades unicamente dispersivas, y dos líquidos de referencia con propiedades unicamente polares. En la siguiente tabla 1 y 2 se muestran fluidos de referencia con sus componentes dispersivos y polares, útiles para realizar la experimentación.

Tabla 1. Líquidos de referencia dispersivos

Dispersivos	P. E. (°C)	Dispersión (mJ/m ²)	γ ⁺ (KJ/mol)	γ ⁻ (KJ/mol)
<i>n-Pentano</i>	36	15.5	0	0
<i>n-Hexano</i>	68.7	17.9	0	0
<i>n-Heptano</i>	98.5	20.2	0	0
<i>n-Decano</i>	174.1	23.4	0	0
<i>Ciclohexano</i>	80.7	24.7	0	0

Tabla 2. Líquidos de referencia polares

Polares (ácidos)	P. E. (°C)	Dispersión (mJ/m ²)	γ ⁺ (KJ/mol)	γ ⁻ (KJ/mol)
<i>Triclorometano (cloroformo)</i>	62	26.7	22.68	0
<i>Diclorometano</i>	39	0	16.4	0
Polares (bases)	P. E. (°C)	Dispersión (mJ/m ²)	γ ⁺ (KJ/mol)	γ ⁻ (KJ/mol)
<i>Tetrahidrofurano</i>	65	0	2.1	80
<i>Acetona</i>	56	20.7	10.5	71.4
<i>Acetato de etilo</i>	77.1	0	6.3	71.8

Una vez obtenidos los cromatogramas del comportamiento del sistema y el tiempo de retención de cada muestra, es posible calcular el volumen de retención de cada una de ellas haciendo uso de la ecuación de J. Schultz⁽⁴⁾ relacionada con el ΔG y el trabajo de adhesión. Procedemos a obtener el volumen de retención característico del sistema gas/roca, registrado en un cromatograma apoyados de la ecuación de J. Schultz

$$RT \ln V_n = 2N \sqrt{\sigma_s^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d} + K \quad \text{Ecuación de Schultz}$$

Donde (R) es la constante de los gases ideales, (V_n) el volumen de retención, (N) el número de Avogadro, (T) la temperatura de la columna, (a) el área de la molécula del gas adsorbido, (K) la ordenada al origen, (γ_s^d) la energía libre de la superficie del sólido, (γ_g^d) la componente de dispersión del gas adsorbido (V_n) el volumen de retención Para hacer uso de la ecuación de J. Schultz es necesario conocer el volumen de retención que se calcula de la siguiente manera.

$$V_n = JF(t_r - t_0)$$

Donde (J) es el factor de corrección de compresibilidad de la columna y es cercano a 1, (t_s) el tiempo de retención de la muestra, (t₀) el tiempo de retención estándar y (F) el flujo del gas adsorbido.

Al utilizar un flujo de gas con propiedades fisicoquímicas conocidas como tamaño de la molécula, factor de dispersión del gas, masa molecular y polaridad. El proceso cromatográfico nos permite obtener los términos de la siguiente ecuación.

La componente de dispersión de la roca es posible calcularla si se realiza una gráfica de $RT \ln V_n$ vs $2N \sqrt{\sigma_s^d} * a * \sqrt{\sigma_L^d} + K$ para cuatro fluidos de referencia como se muestra en la (Figura 4). De esta manera obtenemos la componente de dispersión del sólido de alta energía, necesaria para calcular la componente polar.

A partir de la información obtenida es posible utilizar el modelo de Van Oss⁽³⁾ que describe las fuerzas polares en la siguiente ecuación.

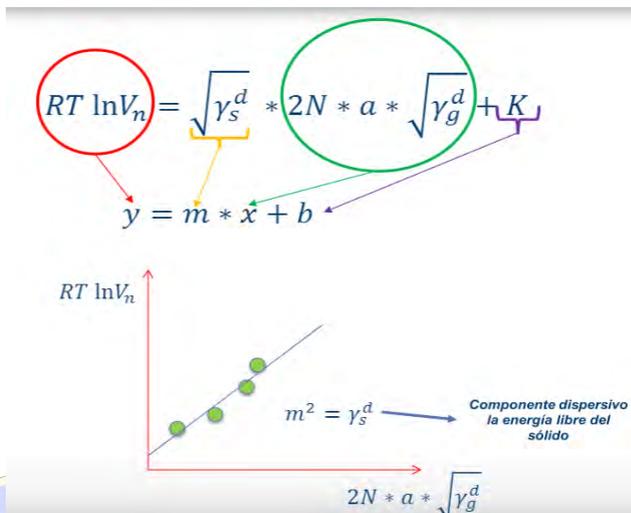


Figura 4. Obtención de la componente de dispersión

$$\pi_e = \sigma_s - \sigma_L - 2 \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} + 2 \left\{ \sqrt{\delta_L^+ \delta_L^-} + \sqrt{\delta_s^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_s^+ \delta_L^-} \right\}$$

Asumiendo que las componentes del trabajo de adhesión (ΔG^{AB}) son suficientes para la descripción del comportamiento de las moléculas del gas en la superficie sólida, se desprecian los parámetros de cohesión para obtener las componentes polares del sólido, además de conocer $\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}$ de los experimentos anteriores.

$$\pi_e = -2\sigma_L + 2 \sqrt{\sigma_L^{LW} \sigma_s^{LW}} + \left\{ \sqrt{\delta_L^+ \delta_s^-} - \sqrt{\delta_s^+ \delta_L^-} \right\}$$

Ecuación de Van Oss útil para parta calcular la componente ácido-base del sólido

$$\sqrt{\delta_s^-} = \frac{B \sqrt{\delta_{L1}^-} - A \sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L2}^+} \sqrt{\delta_{L1}^-} - \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L2}^-}}$$

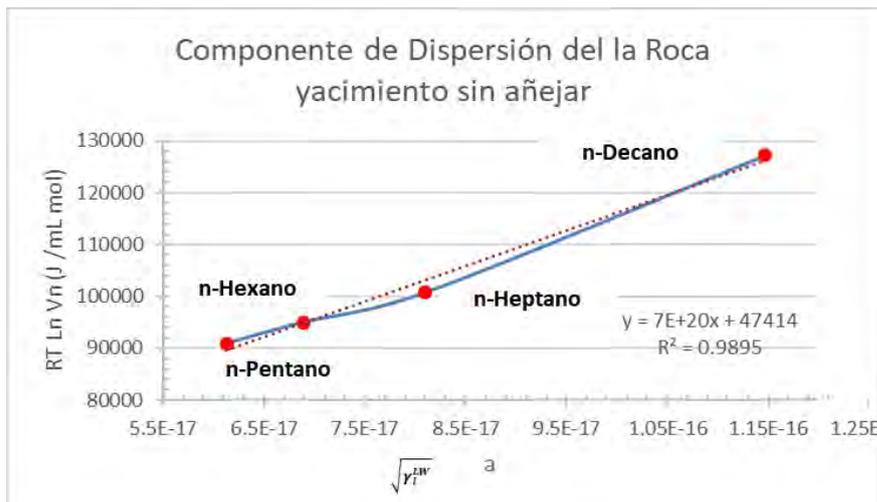
SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO A.C. "La química nos une"

Componente polar negativa del sólido

$$\sqrt{\delta_s^+} = \frac{B \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L1}^-} - A \sqrt{\delta_{L1}^+} \sqrt{\delta_{L2}^-}}{\sqrt{\delta_{L1}^-} \delta_{L2}^+ \delta_{L1}^- - \sqrt{\delta_{L1}^-} \delta_{L1}^+ \delta_{L2}^-}}$$

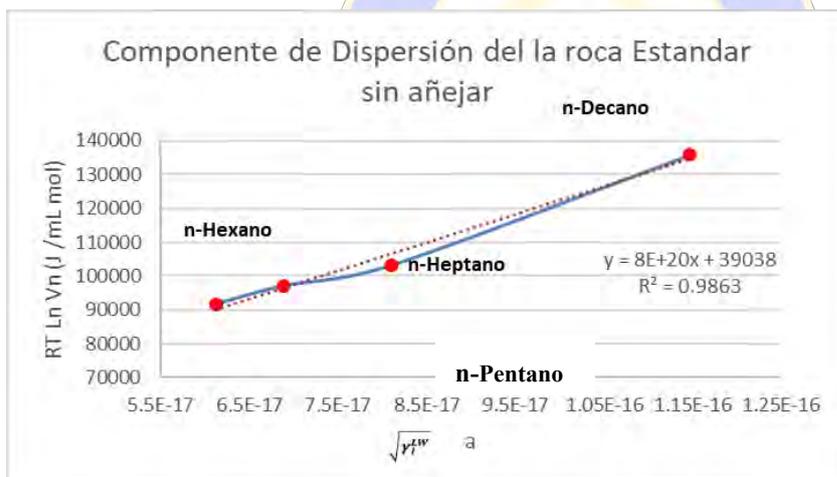
Componente polar positiva del sólidoEl procedimiento experimental y el análisis de resultados con el modelo matemático propuesto, se realizó para la muestra de la roca estándar y la roca de yacimiento, en un inicio bajo el acondicionamiento del procedimiento ME29 y posteriormente se repitió el análisis con dichas rocas sometidas a un proceso de añejamiento en un periodo de 30 días en tensoactivos fluorados⁽⁸⁾ Q 682-1 y Q685-1 proporcionados por "The Chemours Company". Con el objetivo de modificar y evaluar el cambio de la energía libre total de la superficie de la roca.

Resultados



Gráfica 1. Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca de yacimiento

La gráfica 1 representa el comportamiento de los líquidos de referencia en el análisis de la roca de yacimiento a una temperatura de 150°C, dicho comportamiento nos permite calcular la pendiente de los datos para obtener la componente de dispersión.



Gráfica 2. Comportamiento de los líquidos de referencia en la roca estándar.

La gráfica 2 representa el comportamiento de los líquidos de referencia en el análisis de la roca estándar a una temperatura de 150°C, dicho comportamiento nos permite calcular la pendiente de los datos para obtener la componente de dispersión.

Tabla 3. Resultados obtenidos con la técnica de Cromatografía de Gases Inversa

Componentes de la Energía Libre de la Superficie por IGC						
Roca	Roca Estándar			Roca de yacimiento		
	Sin añejar	Añejada		Sin añejar	Añejada	
Componente	ME29	Q682-1	Q685-1	ME29	Q682-1	Q685-1
γ_s^{LW}	28.8100	4.7352	0.5967	24.1061	7.4372	3.9431
γ_s^+	0.4774	0.0293	0.0234	0.0345	1.4732	0.0005
γ_s^-	2.9466	0.4558	0.1600	0.9543	5.9466	1.3954
γ_s^{AB}	2.3742	0.3987	0.0980	0.2954	4.5372	0.1830
γ_s^{TOTAL}	31.1842	5.1339	0.6947	24.4015	11.9744	4.1261

Los datos Obtenidos por el método de cromatografía de gases inversa son muy similares a los de ángulo de contacto que se muestran en la (tabla 4). Cabe mencionar que los análisis de IGC se realizaron a tres temperaturas distintas 150°C, 130°C y 100°C. Donde los resultados se aproximan a los de ángulo de contacto. Corroborando la tendencia de estos hacia la temperatura ambiente.

Los resultados de la componente ácido-base se obtienen por el modelo matemático desarrollado en el proyecto como aportación al estudio de la termodinámica de superficies.

Tabla 4. Resultados obtenidos con la técnica de Ángulo de Contacto

Componentes de le Energía Libre de la Superficie por ÁNGULO DE CONTACTO						
Roca	Roca Estándar			Roca de yacimiento		
	Sin añejar	Añejada		Sin añejar	Añejada	
Componente	ME29	Q682-1	Q685-1	ME29	Q682-1	Q685-1
γ_s^{LW}	39.3300	7.9400	0.6554	33.711	9.0700	5.7500
γ_s^+	0.2372	0.0394	0.0117	0.0136	2.0449	6.91E-05
γ_s^-	1.0962	0.9684	0.1300	1.9920	7.7657	3.2956
γ_s^{AB}	1.0198	0.9070	0.0780	0.3287	7.9699	0.0302
γ_s^{TOTAL}	40.3498	8.3307	0.7334	34.0387	17.0399	5.7802

Conclusiones

La energía superficial de un sólido se puede estimar por medio de la técnica de cromatografía de gases inversa, determinando el factor (π_e) y (σ_s^{LW}) de la superficie del sólido de interés.

Podemos calcular la componente de dispersión de la superficie de un sólido usando la energía de adsorción de la superficie (π_e) y el tiempo de retención de la columna para cada líquido (t_r), como es propuesto en el modelo de las ecuaciones de Fowkes y Harkins para fluidos no polares.

Las componentes polares de la energía superficial de la roca se pueden evaluar con el modelo de Van Oss, apoyado de la componente de dispersión conocida del sólido y los valores de la componente de dispersión y polar del fluido de referencia.

Usando las ecuaciones de las teorías de Fowkes, Harkins, Van Oss y Schultz, repitiendo el experimento para cinco fluidos de referencia distintos y una superficie sólida, determinamos que la técnica de cromatografía de gases inversa es confiable para obtener valores de energía superficial total de sólidos.

El método experimental y el modelo matemático se ajustan al comportamiento de los fenómenos fisicoquímicos presentes en nuestro sistema de estudio, ya que se obtienen datos similares a los que se han realizado con la técnica de ángulo de contacto. Se corrobora que el método de IGC es adecuado para el análisis de muestras de superficies sólidas, como lo menciona en su contribución Henri Balard, Eric Brendle y E. Papirer en el libro de "Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology: In Honor of Professor Frederick M. Fowkes" (8)

Bibliografía

F.M. Fowkes., (1964) "Attractive Forces at Interfaces", Industrial and Engineering Chemistry, 56 (12), pp. 40-52.

Harkins, W.D., (1952) "Physical Chemistry of surface film", Reinhold, N.Y.,

Carel J. Van Oss., (2006), "Interfacial Force in Aqueous Media", Segunda Edición, (4), PP.25-50

J. Schultz., L. Lavielle., C. Martin., (1987), "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", J. Adhesion, 23, pp.45-60.

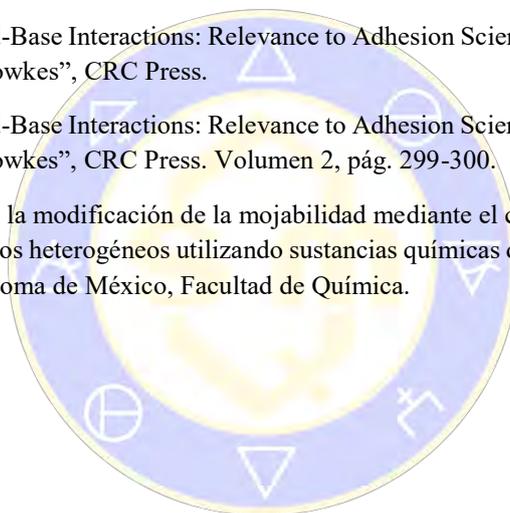
Andrew J. Milling., (1999), "Principles Techniques and Applications", Surface Characterization Methods, Surfactant science series, (87), pp. 14-19.

J.W. Dove., G. Buckton., C. Doherty., (1996), "A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography the surface energies of theophylline and caffeine", International Journal of Pharmaceutics, 138, pp.199-206.

Kash L. Mittal, (1991) "Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology: In Honor of Professor Frederick M. Fowkes", CRC Press.

Kash L. Mittal, (2001) "Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology: In Honor of Professor Frederick M. Fowkes", CRC Press. Volumen 2, pág. 299-300.

R. Ulloa, (2017), Análisis de la modificación de la mojabilidad mediante el cálculo de los componentes de la energía interfacial en sólidos heterogéneos utilizando sustancias químicas diversas, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Producción del Radical Vinilo (CH_2CH) en la Dinámica de Fragmentación Compleja de Acrilato de Metilo a 193 nm

Alfredo Quinto Hernández¹, Oscar Quiroz Cardoso¹, David Ochoa Resendiz¹, Orlando Dominguez Flores¹, Annia Rodríguez Hernández², Manuel Jesús Granados Baeza¹ y Ramón Hernández Lamonedá³

alfredo.qh@itzacatepec.edu.mx

¹ Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos, México, 62780

² Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510

³ Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, México, 62209

Resumen

Este trabajo reporta la producción del radical vinilo (CH_2CH) en la fragmentación compleja del éster acrilato de metilo ($\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$) a 193 nm. Usando Espectroscopia Translacional de Fotofragmentación (ETF) basada en radiación sincrotrón, observamos el fragmento $m/z=+27$ (CH_2CH) originado en condiciones libre de colisiones; las velocidades medidas de este fragmento en esta fotólisis permitió obtener distribuciones de liberación de energía translacional para los canales primarios (i) $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{COOCH}_3$, (ii) $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{COOCH}_3^*$, y (iii) $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{CH}_3\text{O}$, así como en la disociación secundaria (iv) $\text{CH}_2\text{CHCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{CO}$. Los resultados presentados aquí sugieren que la formación de CH_2CH a partir de $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$ proviene de múltiples canales.

Introducción

El acrilato de metilo es un éster insaturado comúnmente usado en la industria de polímeros y como reactivo en síntesis química. Su presencia en la atmósfera es asociada a su disposición como deshecho industrial, la degradación de polímeros endógenos¹, y posiblemente en la oxidación del biodiesel de aceite de colza².

La fragmentación del acrilato de metilo ha sido explorada vía fotólisis en soluciones³ y fase gaseosa⁴, así como en pirólisis convencional⁵, siendo esta última aproximación la única utilizada para explicar su disociación unimolecular. Usando pirólisis⁵, el monóxido (CO) y bióxido de carbono (CO₂) han sido identificados como productos mayores formados a través de canales dominantes de descarboxilación, aunque la también detección de especies como acroleína ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$), acetileno (HCCH) y formaldehído (CH₂O), permiten sugerir que la descomposición del acrilato de metilo es compleja. A la fecha, estudios que reporten mecanismos plenamente identificados de disociación de ésteres tal como el $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$ son limitados, y entenderlos es relevante en investigaciones de descomposición del biodiesel. Este trabajo contribuye a este esquema reportando la dinámica química de CH_2CH en la fotoquímica del $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$ a 193 nm, utilizando radiación sincrotrón VUV para su detección en una máquina de haces moleculares cruzados adaptada para experimentación de Espectroscopia Translacional de Fotofragmentación.

Metodología

La fotólisis del $\text{CH}_2\text{CHCOOCH}_3$ se desarrolló en la Estación Experimental BL21A del National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC), en Hsinchu, Taiwán. Un esquema de la máquina de haces moleculares cruzados se muestra en la Figura 1 y la descripción detallada de este instrumento se encuentra disponible en la literatura⁶. En breve, los experimentos realizados involucraron la preparación de un haz molecular 10% de $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ en He que cruza a 90° un haz monocromático de fotones ($\lambda=193$ nm) producidos de un láser excimer de ArF. El instrumento contiene una cámara fuente (en donde

se produce el haz molecular), una cámara de reacción (en donde ocurre la fragmentación) y otra más de detección.

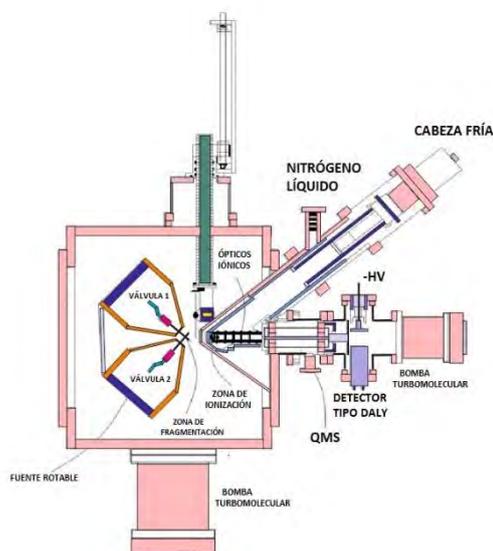


Figure 1. Máquina de haces moleculares cruzados. En los experimentos aquí reportados, el haz molecular de acrilato de metilo fue producido por la válvula 2 y cruzado en ángulo recto por un haz láser a 193 nm y la radiación sincrotrón (apuntados hacia el plano de la ilustración).

En la cámara fuente se sitúa una válvula Even-Lavie que permite generar el haz molecular y dirigirla hacia la cámara de reacción, la cual se fija a un vacío de $\sim 2 \times 10^{-8}$ Torr. La válvula Even-Lavie usualmente se calienta a 100°C para evitar formación de clústeres. Después de la expansión del haz molecular, éste se colima usando una tobera, y se manipula su orientación con respecto al eje de detección en un rango de ángulos de laboratorio $\theta_{\text{lab}} = 20^\circ$ a 60° . En la región de reacción, el flujo de fotones de la radiación láser presenta una sección transversal del haz del láser de $8.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ (largo \times ancho), con energías de hasta 8 mJ/pulso a una velocidad de repetición de 25 Hz. Ocurrida la fragmentación, los productos nacientes vuelan una longitud de 10.05 cm de longitud para ser ionizados en la cámara de detección, la cual es mantenida a un vacío de 5×10^{-11} Torr. El ondulator (*undulator*) de la estación BL21A genera radiación VUV con energía en el rango de 5 – 500 eV, la cual se suministra en la cámara de detección.

Esta misma cámara se encuentra adaptada para el suministro de nitrógeno líquido hacia el detector a través de una cabeza fría, permitiendo así disminuir la detección de ruido. Después de la fotoionización con radiación sincrotrón, los fragmentos son seleccionados usando un cuadrupolo de espectrometría de masas (QMS), a través de una relación masa-a-carga, y detectándolos con un contador de iones tipo Daly. La señal se amplifica con un escalador multicanal conectado a una interfase computacional. Se obtuvieron espectros de tiempo de vuelo (TOF) para los fragmentos $m/z = +27$ (CH_2CH), con una $h\nu_{\text{sincr}} = 9.6 \text{ eV}$ proveniente del ondulator, relativamente superior a la energía de ionización del radical vinilo, reportado en 8.25 eV ⁷.

Resultados y Discusión

El espectro TOF de $m/z = +27$ presentado en este trabajo ($\theta_{\text{lab}} = 30^\circ$) se muestra en la Figura 2. El ajuste de los datos recolectados corresponde a las líneas sobre los datos experimentales, indicados en círculos negros abiertos. El espectro TOF fue ajustado iterativamente usando el software de convolución posterior CMLAB3⁸ hasta que curvas de distribución total de liberación de energía translacional ($P(E_T)$ o $P(E_{2T})$) en el centro de masas son construidas (Figura 3), tanto para canales primarios de disociación de dos cuerpos como secundarios consecutivos. Por conservación de la energía, se emplea $E_T = h\nu_{\lambda=193 \text{ nm}} - D_0 - E_{\text{int}}$, donde D_0 es la diferencia de energía entre el estado fundamental del acrilato de metilo y el canal de fotofragmentos de interés, y E_{int} es la energía interna de los fragmentos. La ecuación anterior aplica tanto para eventos de disociación primaria como secundaria.

Considerando una energía de disociación $D_0 = 113.97 \text{ kcal/mol}$ ^{7,9} para la reacción (i), es fácil estimar que la liberación de energía translacional máxima $E_T = 34.90 \text{ kcal/mol}$ coincide satisfactoriamente con el resultado experimental de la Figura 3a), obtenido en 32 kcal/mol (cuando la línea continua azul cae en 0 kcal/mol). El ajuste anterior también evidencia que contribuciones adicionales de fragmentos $m/z = +27$ disociados del acrilato de metilo son requeridos para satisfacer completamente el ajuste de datos en la Figura 2. Tales contribuciones fueron obtenidas considerando la fotoproducción del contrafragmento excitado COOCH_3^* (reacción (ii)) y de la disociación secundaria (iv), subsecuente a la reacción (iii). La proporción de estas contribuciones en el espectro TOF (líneas interrumpida azul y continua naranja para las reacciones (ii) y

(iv), correspondientemente) se originaron al crearse las distribuciones de energía indicadas también en la Figura 3. La $\langle E_T \rangle$ del canal (ii) es determinado en 7 kcal/mol, lo que sugiere la observación de fragmentos excitados, tales como el COOCH_3^* , por incremento de energía interna canalizados al contrafragmento de CH_2CH . La distribución $P(E_{2T})$ es resultado de considerar la energética de los fragmentos disociados $m/z=+55$ (CH_2CHCO), asociados al fragmento $m/z=+31$ (CH_3O), como se indica en la reacción (iii). Para esto, fue necesario ajustar los datos TOF para los fragmentos $m/z=+31$ y $+55$ (no mostrados en este trabajo), de manera similar a $m/z=+27$. Es notorio que el máximo de energía translacional secundaria es próximo a la barrera de salida para la reacción (iv), calculado en 2.1 kcal/mol¹⁰, sugiriendo así la presencia de esta disociación.

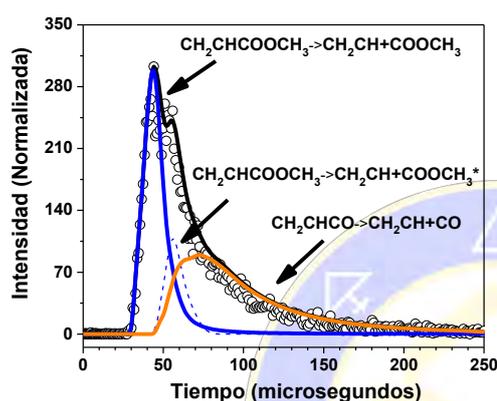


Figure 2. Espectro de tiempo de vuelo (TOF) para el fragmento $m/z=+27$ (CH_2CH). Los datos experimentales se presentan en círculos abiertos y los ajustes como líneas. Aquellas en color azul continua e interrumpida corresponden a la formación de CH_2CH , con contrafragmentos COOCH_3 en estado fundamental y excitado; respectivamente, mientras que la línea naranja se asocia a la disociación secundaria $\text{CH}_2\text{CHCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH} + \text{CO}$.

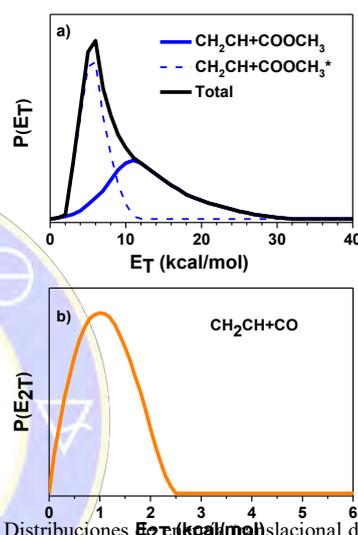


Figure 3. Distribuciones $P(E_T)$ translacional de los canales a) primarios $\text{CH}_2\text{CH} + \text{COOCH}_3$ y $\text{CH}_2\text{CH} + \text{COOCH}_3^*$, b) y secundario $\text{CH}_2\text{CH} + \text{CO}$, construidos del ajuste iterativo sobre los datos TOF de la Figura 2, usando CMLAB3.

Conclusiones

Se realizó un estudio de fotofragmentación de acrilato de metilo a 193 nm en condiciones libre de colisión, en el cual se logró determinar los mecanismos de producción del radical CH_2CH . Nuestros datos experimentales sugieren que CH_2CH se fotoproduce a partir de dos canales primarios (reacciones (i) y (ii)) y uno secundario (iv), en una proporción 56.2%, 10.8% y 33%, respectivamente.

Bibliografía

- D. Schroder, H. Soldi-Lose, M. Semialjac, J. Loos, H. Schwarz, G. Eerdekens and F. Arnold, *Int J Mass Spectrom* 228 (1), 35-47 (2003).
- J. R. Pedersen, A. Ingemarsson and J. O. Olsson, *Chemosphere* 38 (11), 2467-2474 (1999).
- N. Grassie, A. Scotney and T. I. Davis, *Makromol Chem* 176 (4), 963-975 (1975).
- J. Pola, *Tetrahedron* 45 (16), 5065-5072 (1989).
- R. L. Forman, H. M. Mackinnon and P. D. Ritchie, *J Chem Soc C* (16), 2013 (1968).
- J. Lin, Y. Chen, Y. Y. Lee, Y. T. Lee, X. M. Yang, 361 (2002) 374.
- NIST Chemistry WebBook Home Page. <http://webbook.nist.gov/>
- A. Harich, CMLAB3 Ver. 1.03 alpha.
- L. R. McCunn, K. C. Lau, M. J. Krisch, L. J. Butler, J. W. Tsung, J. J. Lin, *J Phys Chem A* (110), 625-1634 (2006).
- K. C. Lau, Y. Liu, L. J. Butler, *J Chem Phys*, 123 (5), 054322 (2005).

Obtención de un catalizador a partir del cascarrón de huevo y su aplicación en la obtención de biodiesel.

Lili Galicia, Abril¹. Noriega Bernechea, Jaime¹. Reyes Trejo, Lino¹. Arcos Casarrubias, José Antonio²

¹Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. Coyoacán CP 04510, Ciudad de México. janetgali304@gmail.com

²Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. División de Ingeniería Química y Bioquímica. Valle Anáhuac CP 55210, Ecatepec de Morelos. Estado de México.

Se presenta un estudio del desempeño del cascarrón de huevo residual en su uso como catalizador heterogéneo para la obtención de biodiesel. El catalizador se obtuvo a partir de la cáscara de huevo residual molida, sometida a un tratamiento térmico para obtener óxido de calcio CaO, posteriormente se efectuó la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Por otra parte, la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel se obtuvo experimentalmente en un reactor de laboratorio tipo batch (lote agitado), a temperatura de 60°C. El análisis con base a los modelos de Langmuir – Hinshelwood y Rideal permitirán conocer el paso determinante de la rapidez de reacción catalítica para la obtención de biodiesel.

Introducción.

El Biodiesel es un combustible sustituto del gasoil, el cual puede ser producido partiendo de aceites vegetales y/o grasas animales, aceites o grasas de fritura usados con alcoholes de cadena corta como el metanol o etanol en presencia de un catalizador. Posee las mismas propiedades del combustible diésel empleado como combustible para automóviles y camiones, además es amigable con el medio ambiente y es biodegradable. Los residuos de aceite vegetal son una alternativa para producir biodiesel ya que cada día se producen principalmente en casas, restaurantes, hoteles, comedores industriales y hospitales; aceites que a menudo no se eliminan correctamente, lo que resulta en contaminación ambiental y pérdidas económicas.

La mayoría de los procesos químicos industriales, catalíticos, son de suma importancia para la economía y la industria. “Más del 80% de los procesos industriales actuales establecidos desde 1980 en la industria química, petroquímica y bioquímica, así como en la producción de polímeros y en la protección ambiental, usan catalizadores” (Deutschmann, 2009).

El uso de un catalizador homogéneo (como alternativa) para la producción de biodiesel tiene varias desventajas, entre ellas la generación de residuos y el alto costo de producción. Los catalizadores homogéneos corrosivos reaccionan con ácidos grasos libres que requieren de una separación costosa, es difícil su reutilización además operan a altas temperaturas dando lugar a serios problemas ambientales y problemas de corrosión. Por ello se busca la utilización de catalizadores heterogéneos que contrarresten los problemas antes mencionados.

Un catalizador heterogéneo se separa con facilidad del producto final de la reacción (ácido graso metil éster o ácidos grasos etil éster), se puede reutilizar y es amigable con el ambiente ya que no se requieren de agua o ácidos para separar el producto final.

El aceite o grasa es transesterificada o saponificada por el tratamiento con una base. Comercialmente los ácidos grasos libres son producidos a presión y temperatura elevada e incrementan la rapidez de reacción con la presencia de un catalizador alcalino (MgO, CaO).

La utilización de la cáscara del huevo residual como catalizador fue elegida por su composición química: carbonato de calcio (94%), carbonato de magnesio (1%), fosfato de calcio (1%), materia orgánica (4%). (Stadelman, 2000), por su gran abundancia y bajo costo. El CaCO₃ permite producir un catalizador sólido activado por tratamiento térmico a una temperatura 800-1000°C, dando lugar a la formación de cristales de CaO, con sitios activos que pueden favorecer las reacciones de trans-esterificación. Asimismo, el CaO tiene

menor impacto ambiental debido a su baja solubilidad en solventes polares y poca toxicidad, además este óxido puede ser sintetizado a partir de fuentes baratas presentes en la naturaleza como la cáscara de huevo y conchas de moluscos, entre otros.

Objetivo General.

Establecer la eficacia del catalizador sólido proveniente de la cáscara de huevo tratada térmicamente en la producción de biodiesel.

Objetivos particulares

- La obtención del óxido de calcio a partir del cascarón de huevo tratado térmicamente.
- Caracterización físicoquímica del óxido de calcio mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- Identificar el paso controlante de la rapidez de reacción catalítica en la obtención de biodiesel mediante los modelos Langmuir –Hinshelwood y Rideal.
- Estimación del rendimiento de la reacción y la determinación de los parámetros de calidad del producto de acuerdo a las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) y CEN (Comité Europeo de Normalización) Limite B100.

Trabajo Experimental.

Preparación del catalizador.

La cáscara de huevo se lava, seca, tritura, y tamiza (100-200 malla). Tamaño de partícula 0.149-0.074 mm (Tyler standard screen sizes)

Se calcina en una mufla para obtener el CaO con una temperatura de 900°C por 4h.

Aceite vegetal de cocina utilizado.

Filtrar, secar, determinación de índice de acidez (NMX-F-101-SCFI-2012), Índice de iodo (NMX-F-152-SCFI-2011), densidad, viscosidad cinemática y entalpia de combustión.

Pre tratamiento básico del aceite de cocina utilizado.

Calentar 20ml de aceite a 60°C, adicionar una sol saturada de 0.063g de NaOH y 1.5 ml de H₂O agitando a 300 rpm por 60 minutos.

Separar jabones con una centrifugadora, lavar con H₂O a 90 °C 1:1 hasta llegar a PH neutro y

Proceso de transesterificación (Experimento tipo batch).

Rendimiento del biodiesel: Se coloca el catalizador variando el % masa entre 3-10, se fija una temperatura de 60°C, la relación molar de metanol/aceite vegetal residual entre 6:1 a 9:1 y el tiempo de 4-5h

Biodiesel.

Determinación de índice de acidez (NMX-F-101-SCFI-2012), índice de iodo (NMX-F-152-SCFI-2011), densidad, viscosidad cinemática y entalpia de combustión.

Marco Teórico.

Catálisis.

Determina el aumento de la rapidez de reacción, mediante el incremento de la concentración del complejo activado o al disminuir la energía de activación al agregar una sustancia que se recupera sin alterar el final de la reacción, sustancia que lleva por nombre catalizador el cual se utiliza en pequeñas cantidades, comparado con la cantidad de reactivo utilizado, no intervienen directamente en la reacción pero a pesar de ello modifican la rapidez de reacción, existen catalizadores homogéneos y heterogéneos.

La catálisis homogénea cuenta con un acceso fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. En una reacción catalítica heterogénea el catalizador suele presentarse de forma sólida asimismo representa el 85-90 % de los procesos industriales, se llevan a cabo en diversos procesos químicos y físicos cuya rapidez de reacción depende de diversos factores como son la concentración, reactivos y productos.

La diferencia entre los catalizadores heterogéneos y homogéneos será la adsorción de especies y desorción de productos efectuados en la superficie del catalizador sólido.

Procesos físicos:

- Transferencia de masa de reactivos desde el cuerpo del fluido hasta la superficie externa del catalizador.
- Difusión dentro del poro.
- Difusión de productos desde el interior de los poros catalíticos hasta la superficie.
- Transferencia de masa de productos desde la superficie exterior de la partícula hasta la masa del fluido.

Procesos químicos:

- Quimisorción de al menos uno de los reactivos sobre la superficie del catalizador
- Reacción en la superficie
- Desorción de especies adsorbidas de la superficie del catalizador

Modelos para un catalizador sólido.

A.-Langmuir-Hinshelwood.

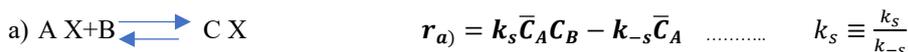
Se hace uso de la isoterma de langmuir para la quimisorción, asume el equilibrio de adsorción y controla la reacción de la superficie.

En la transesterificación dos reactivos (triglicérido y alcohol) se adsorben en sitios activos del catalizador de manera que ocurre con las dos especies adsorbidas.



Fig.1. Adsorción de ambos reactantes (Castellar, 2014)





$\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_m} =$ fracción de sitios ocupados por B $\frac{\bar{C}_v}{\bar{C}_m} =$ fracción de sitios NO ocupados

$$r_b) = \frac{k_s}{\bar{C}_m} (\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_v}{k_s})$$

Si $k_s \rightarrow \infty$ $(\bar{C}_A \bar{C}_B - \frac{\bar{C}_C \bar{C}_v}{k_s}) = 0$ $k_s^a = \frac{\bar{C}_C}{\bar{C}_A \bar{C}_B}$ $k_s^b = \frac{\bar{C}_C \bar{C}_v}{\bar{C}_A \bar{C}_B}$

B.-Rideal.

El control de la reacción de la superficie implica a un reactante A adsorbido físicamente y un reactivo B quimisorbente o A se encuentra en fase gas y B quimisorbente.

Considerando que la reacción ocurre entre moléculas adsorbidas de B y la fase gas de A



$r_A' = k_1 C_A (\bar{C}_m - \bar{C})$ $r_A'' = k_2 \bar{C}_A$ $\bar{C}_v = C_m - \bar{C}$ $\bar{C} = \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C$ $k_1 \equiv \frac{k_1}{k_2}$

$r_A = k_1 C_A (\bar{C}_m - \bar{C}) - k_2 \bar{C}_A = k_1 (C_A \bar{C}_v - \frac{1}{k_1} \bar{C}_A)$ Si $k_1 \rightarrow \infty$ $C_A \bar{C}_v - \frac{1}{k_1} \bar{C}_A = 0$

$k_1 = (\frac{C_A \bar{C}_v}{\bar{C}_A})^{-1}$



Resultados y discusión.

Tratamiento	% índice de Acidez mg KOH/g
Sin pretratamiento	2.5538
Básico	1.3316

Tabla 1. % índice de Acidez mg KOH/g de aceite

Prueba experimental	Tratamiento	g de aceite	g de catalizador	Metanol (ml)	Temperatura de RXN (°C)	Tiempo de RXN	Rendimiento
1	sin tratamiento	7.07	0.8484	4.4	60	7 hrs 10 min	77.79
2	Básico	7.02	0.7451	3.6	60	4 hrs 30min	85.47
3	Básico	7.02	0.8248	4.6	60	5 hrs	85.47

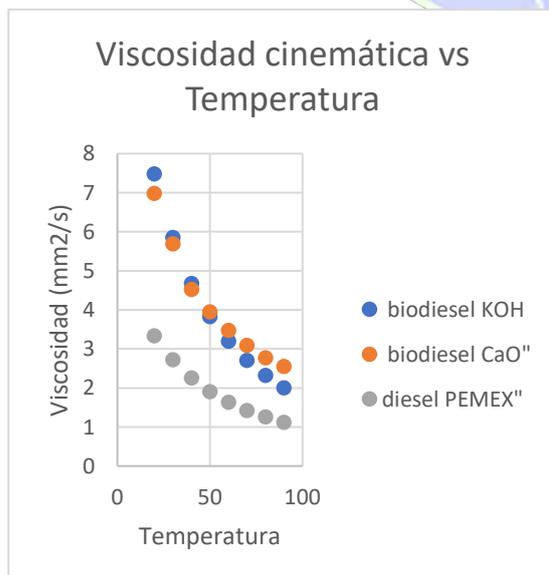
Tabla 2. Variación de catalizador (CaO) utilizado en la RXN de transesterificación. Tomando como referencia el artículo (Alla, P.2016).

El pretratamiento del aceite utilizado de cocina favorece la obtención de un mejor rendimiento de acuerdo a la literatura (Cvengros. 2003) recomienda que el índice de acidez no exceda el 3%. En la tabla 1 podemos notar que el pretratamiento básico disminuye los ácidos grasos libres puesto que el aceite al estar en contacto con un alimento se produce hidrólisis parcial del triglicérido.

La utilización de CaO (Tabla 2) presenta un alto rendimiento, el inconveniente sería el tiempo de reacción por tal motivo se busca modelar el proceso de transesterificación.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³) Biodiesel con KOH	Densidad (g/cm ³) Biodiesel con CaO	Densidad (g/cm ³) Diesel PEMEX	Viscosidad cinemática (mm ² /s) Biodiesel KOH	Viscosidad cinemática (mm ² /s) Biodiesel CaO	Viscosidad cinemática (mm ² /s) Diesel PEMEX
20	0.8815	0.8998	0.8173	7.4813	6.9804	3.3361
30	0.8742	0.8927	0.8102	5.8563	5.6916	2.7211
40	0.867	0.8799	0.8032	4.6804	4.5249	2.2552
50	0.8597	0.873	0.7961	3.8312	3.9518	1.9061
60	0.8523	0.8611	0.7891	3.1997	3.474	1.6384
70	0.8449	0.854	0.782	2.7098	3.0922	1.4279
80	0.8376	0.854	0.7749	2.328	2.7732	1.2595
90	0.8302	0.8359	0.7678	2.009	2.5495	1.1229

Tabla 3. Comparación de la Densidad y viscosidad cinemática del biodiesel obtenido con KOH y CaO vs diesel PEMEX.



Grafica 1 y 2. Comparación de la Densidad y viscosidad cinemática del biodiesel obtenido con KOH y CaO vs diesel PEMEX.

La densidad y viscosidad cinemática con el KOH y el CaO como catalizador es muy aproximadas ambas disminuyen con el aumento de temperatura al compararla con el diesel podemos ver que esta será mayor. Por tal motivo al tener propiedades similares nos indica que el uso de CaO puede ser utilizado como catalizador disminuyendo el costo de producción al utilizar materia prima considerada como desecho.

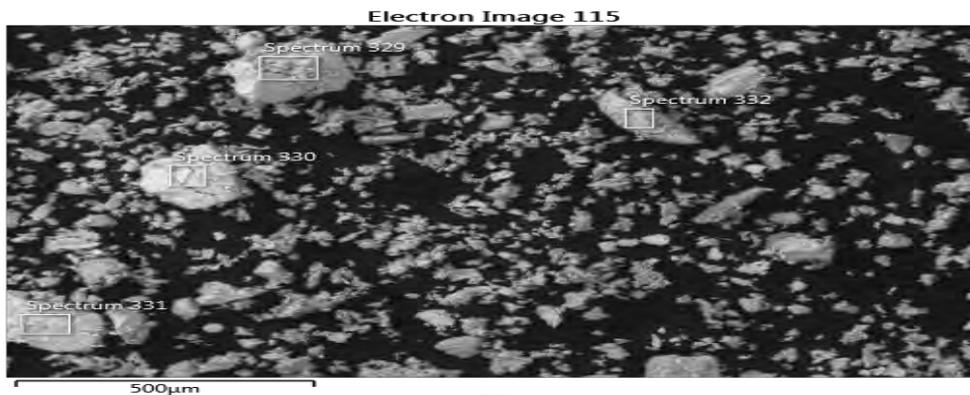


Fig.2. Imagen cáscara de huevo obtenidos por la calcinación malla 100-170.

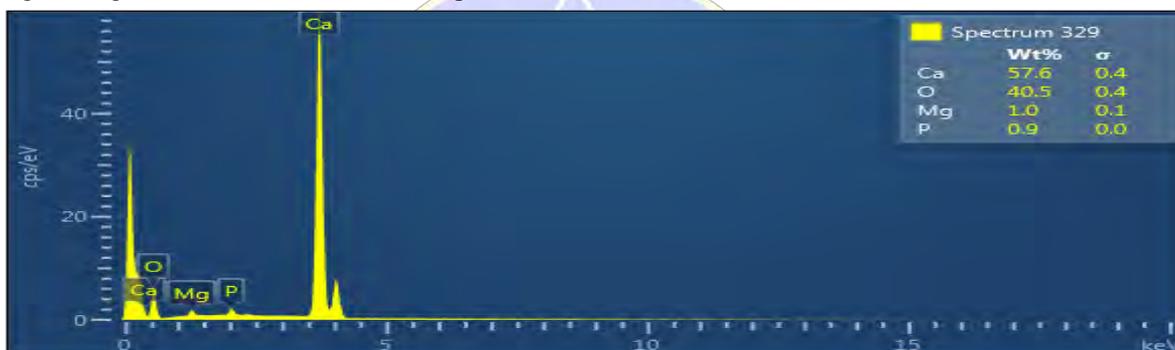


Fig.3. Microscopia Electrónica de Barrido análisis cualitativo de la cáscara de huevo obtenidos por la calcinación malla 100-170.



Fig.4. Equipo utilizado (Microscopia Electrónica de Barrido) Fig.5.Reactor batch

Conclusiones.

- La utilización de un catalizador heterogéneo amigable con el medio ambiente asegurara beneficios ambientales, económicos, consumo bajo, reutilización y fácil separación de los productos de transesterificación
- El tratamiento térmico aplicado a la cáscara de huevo residual es factible por los datos obtenidos en la figura 3 predominando el Calcio y Oxígeno.
- Al contar con un fuerte control de la adsorción, se podrá modelar el proceso de trans-esterificación mediante las ecuación de Langmuir-Hinshelwood o Rideal

Bibliografía.

- Alla, P., Betina, T., Nina, & Aharon, G. (2016, mayo 16). A green and low -cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. *FUEL*, 182, 34-41.
- “Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - determinación del índice de yodo por el método ciclohexano – método de prueba” Norma Mexicana NMX-F-152-SCFI-2011. Diario Oficial de la Federación, 2011.
- Alves, R., Cecilia, J., De Sousa, N., Loureiro, C., Marques, L., Rodríguez, E., & Silveira, R. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 151(2014), pp.207-213.
- Belitz, H-D., Grosh, W., & Schieberle, P. (2009). Food Chemistry, cuarta edición. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 158-212, DOI:10.1007/978-3-540-69934-7.
- Bravo, F. (2014). Optimización del proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado. (Tesis). Universidad Nacional Autónoma de México. CDMX.
- Castellar, G., Angulo, E., & Cardozo. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospect*, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014.
- Cvengros J, Cvengrosova Z. (2003). Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*. 27. 173–181.
- Deutschmann, O., Knozinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts (2009) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a05_313.pub2, pp.3-10.
- Samrat M., & Srimanta, R. (2015). A study on production of biodiesel using a novel solid oxide catalyst derived from waste, *POLLUTION CONTROL TECHNOLOGIES AND ALTERNATE ENERGY OPTIONS*, Environ Sci Pollut Res (2016) 23:9251–9259 DOI 10.1007/s11356-015-4824-9.
- Satterfield, C. (1980). Heterogeneous catalysis in practice. New York: McGraw-Hill Book Company, pp.47-54.
- Stadelman, W.J., 2000. Eggs and eggs products. In: Francis, F.J. (Ed), Encyclopedia of Food Science and technology, second ed. John Wiley and sons, New York, pp.593-599.
- Subramaniapillai, N, Kader Mohamed Meera Sheriffa Begum., & Narayanan, A., (2015). Preparation of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Green and Renewable Solid Catalyst Derived from Egg Shell. *AIChE, ENVIRONMENTAL PROGRESS & SUSTAINABLE ENERGY* (Vol.34, No.1) DOI 10.1002/ep.
- Y. Li, Y. Jiang & J. Gao (2015) Heterogeneous Catalyst Derived from Waste Shells for Biodiesel Production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37:6, 598-605, DOI: 10.1080/15567036.2011.588674.
- Ziku, W., Chunli, T., & Baoxing, L. (2008, diciembre 18). Application of waste eggs as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 100 (2009), pp.2883-2885.
- FREEDMAN, Bernard y Otros. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*. Vol 63. 1986. Pág. 1375 – 1380

Evaluación de vinos peruanos utilizando una nariz electrónica conformada por sensores a base de SnO₂ dopados con Pt

Rosario Sun Kou¹, Henry Cárcamo Cabrera^{1*}, Omar Tovar¹, Elizabeth Doig², Ana Paredes¹

(1) Sección Química, (2) Sección Matemáticas. Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Perú. *Autor para correspondencia: hcarcamo@pucep.edu.pe

Resumen

Actualmente la evaluación de la calidad de los vinos y su clasificación se realiza mediante los métodos analíticos (GC y HPLC) [1, 2] y el análisis organoléptico. Estos métodos no son los adecuados para ser adoptados por la industria que procesa los vinos, ya que los métodos analíticos solo se centran en el análisis de ciertos componentes del vino más no en su totalidad y el otro método depende de la experiencia y percepción sensorial de la persona que lo realiza. Adicionalmente, el elevado costo del ensayo y el prolongado tiempo de análisis, dificulta la posibilidad de utilizarlo en cada etapa de la fabricación de vino. Este trabajo se centró en realizar una diferenciación entre vinos peruanos tintos semisecos jóvenes y la de éstos con vinos posiblemente adulterados, utilizando para ello una nariz electrónica constituida por un arreglo de sensores a base de SnO₂ dopados con Pt. Las mejores señales de respuesta se obtuvieron a una temperatura de 260°C y los sensores que mostraron mayor sensibilidad fueron S-0,1%Pt/SnO₂; S-0,2%Pt/SnO₂. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el programa de Análisis de Componentes Principales (PCA). Este método sirve para obtener un patrón característico de una muestra determinada que, al ser comparado con otras, permite observar variaciones en base a un patrón inicial. Los PCA obtenidos de las mediciones de los vinos utilizando los mejores sensores muestran una varianza más alta y una mejor diferenciación de los vinos comerciales respecto a los vinos posiblemente adulterados, a la vez que se logra destacar mejor los vinos comerciales por marca y tipo (tinto y rose).

Palabras claves: vino, nariz electrónica, platino, PCA, sensores.

Introducción

El vino es una bebida obtenida por la fermentación alcohólica total o parcial de las uvas, una vez terminado este proceso le sigue la etapa de crianza y añejamiento el cual, dependiendo de la forma en que se realiza (barricas de roble, acero inoxidable o botellas), aportará las características principales para la formación de su último nivel aromático conocido como el *bouquet del vino* [1]. Dichas características son usadas para evaluar la calidad sensorial de esta bebida, siendo el aroma uno de los factores más importantes al momento que realizan la identificación y clasificación de los vinos, por parte de las personas expertas en ello, denominados *sommelier*, ya que pueden obtener hasta un 75 % de información acerca de un vino. Otra forma de evaluar la calidad de los vinos es a través de técnicas analíticas instrumentales generalmente cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [3, 4, 5]. Una alternativa confiable para determinar la calidad de una bebida alcohólica (como el vino) mediante su aroma, es a través del uso de una *nariz electrónica*, la cual procesa la fracción volátil del vino (aroma) de forma global de la misma manera que una nariz humana, permitiendo clasificar los vinos en función a su similitud aromática. La nariz electrónica es un dispositivo conformado por un arreglo de sensores de óxidos metálicos (SnO₂, WO₂, etc). Estos sensores vienen siendo estudiados para mejorar la sensibilidad a cada tipo de aroma en estudio, los principales sensores son a base de óxidos metálicos semiconductores, ya que aprovechan su propiedad de aumentar su conductividad en presencia de gases reductores generando una señal eléctrica medible y cuantificable, uno de estos óxidos es el SnO₂, [6, 7]. Adicionalmente, estos óxidos metálicos, en especial el SnO₂, presentan la desventaja de ser sensible a varios gases contaminantes y combustibles que interfieren en la medición. Algunas formas de aumentar la sensibilidad de estos sensores son haciendo variaciones en el tamaño de la partícula o dopándolos con metales nobles, este último proceso además de aumentar la sensibilidad del sensor a los gases, reduce la temperatura de trabajo [8, 9].

Materiales y métodos

II.1 Reactivos

Oxido de estaño (Merck ®), sulfato de estaño (II) (Merck ®), ácido cloroplatínico (Sigma Aldrich ®), ácido sulfúrico (Merck ®)

II.2 Equipos

Baño de ultrasonido, nariz electrónica (arreglo de sensores), balanza analítica, mufla

Metodología

III.1 Preparación de los óxidos de estaño dopados con paladio (Pt)

Se utilizó SnO₂ como material de partida, la incorporación de platino y a concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5% se realizó mediante el proceso de impregnación húmeda utilizando H₂PtCl₆. Para ello se mezcló una cantidad de SnO₂ en polvo con una disolución acuosa de la sal de Pt con un contenido metálico prefijado y en medio ácido. La mezcla se agitó por 40 min a una temperatura de 30°C, posteriormente se añadió lentamente una solución de SnSO₄, y se dejó agitando durante 50 min. En esta etapa el metal noble será reducido hasta su estado basal y las partículas formadas se depositaron sobre la superficie del óxido de estaño. La mezcla resultante se filtró y el sólido se lavó primero con una solución ácida (H₂SO₄ 0,025M) y luego con agua destilada. Posteriormente, el producto obtenido se secó a 80 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido se calcinó a 400°C. En la tabla 1, se describe la nomenclatura utilizada para los óxidos preparados.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada para los óxidos de estaño preparados con diferentes contenidos de paladio

Muestra	Descripción
SnO ₂	Óxido de estaño sin dopar
0.1%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0.1%
0.2%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0.2%
0.3%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0.3%
0.5%Pt/SnO ₂	Óxido de estaño dopado con platino al 0.5%

III.2 Preparación de los sensores a base de óxido de estaño dopado

Se utilizó la técnica de serigrafiado para formar una película gruesa de los sensores de óxido de estaño dopados con platino en concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5%, que se depositó sobre un sustrato de alúmina al que se le incorporó electrodos de platino, para permitir la conducción de la carga, posteriormente todo el sistema formado se calcinó a 400°C. En la Tabla 2, se describe la nomenclatura utilizada para los sensores preparados que fueron usados en el arreglo de sensores (nariz electrónica).

Tabla 2. Nomenclatura de los sensores preparados

Sensor	Descripción
SnO ₂	Sensor de óxido de estaño sin dopar
0.1%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0.1%
0.2%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0.2%
0.3%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0.3%
0.5%Pt/SnO ₂	Sensor de óxido de estaño dopado con platino al 0.5%

III.3 Análisis de los vinos utilizando la nariz electrónica

Se realizó el sensado del componente volátil de cada vino midiendo la señal de respuesta (voltaje) por triplicado empleando la nariz electrónica compuesta por los 5 sensores descritos en la tabla 2. Los parámetros empleados para cada ensayo fueron:

Temperatura de trabajo:	260°C
Tiempo de purga inicial:	120 segundos
Tiempo de arrastre de muestra:	40 segundos
Tiempo de lectura:	30 segundos
Tiempo de purga final:	180 segundos
Tiempo de ciclo:	370 segundos

Con los resultados obtenidos se realizó el análisis de componentes principales (PCA) para el tratamiento estadístico de las señales, se tomó en cuenta todas las medidas de sensado realizadas (valores de voltaje en un determinado tiempo), para los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos. En la tabla 3 se describe la nomenclatura utilizada para cada vino y para su análisis PCA.

Tabla 3. Nomenclatura utilizada en el PCA para los datos obtenidos del análisis de los vinos utilizando la nariz electrónica

Vino	Identificación
Vino comercial 1	TGR2
Vino comercial 2	TB2
Vino comercial 3	SQM2
Vino comercial 4	SQR2
Vino comercial 5	TT2
Vino comercial 6	TR2
Vino comercial 7	OB2
Vino artesanal 1	SLB2
Vino artesanal 2	SB2
Mosto artesanal	VC1

Resultados y discusión

IV.1 Análisis de Componentes Principales (PCA) de los vinos utilizando los 5 sensores preparados

Se aplicó un PCA a los datos obtenidos en las mediciones de los vinos utilizando los sensores preparados, cuyo resultado se presenta en la gráfica biplot (figura 1). En este caso los resultados obtenidos son confiables en base a la elevada varianza total (98,99 %) obtenida en el PCA. Los vinos posiblemente adulterados aparecen al lado izquierdo inferior de la gráfica. El vino comercial 7 (OB) y el mosto artesanal (VC) se ubican en forma cercana y por encima de los vinos posiblemente adulterados. Los vinos comerciales 5 y 6 (tinto y rose), que son de la misma marca, se observan también en la parte izquierda y por encima de los vinos anteriores. Hacia el lado derecho aparecen diferenciados los vinos tintos (parte inferior) y rose (parte superior) de las otras marcas comerciales. Los valores de las correlaciones y de los cosenos cuadrados de los datos de PCA (tabla no mostrada) son también bajos (rango 0,1 – 0,6), lo cual indica una mediana independencia en las variables.

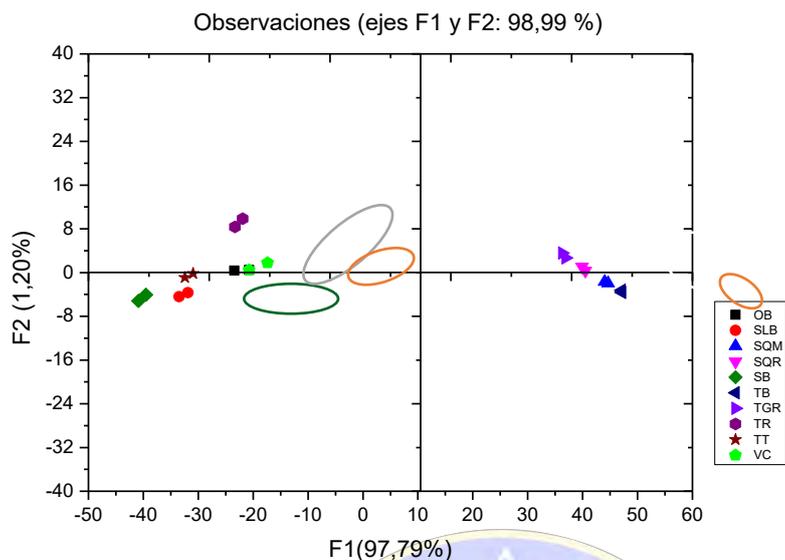


Figura 1. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz

IV.2 Análisis de Componentes Principales utilizando los sensores más sensibles (S-0,1%Pt/SnO₂; S-0,2%Pt/SnO₂)

En la figura 2 se muestra los resultados del PCA de los datos obtenidos en las mediciones de los vinos utilizando los sensores con contenido de 0,1 y 0,2 % de platino, los cuales mostraron tener mayor sensibilidad, reproducibilidad y estabilidad en la señal del sensado. La varianza total obtenida fue de 99,07 %, lo que indica estabilidad en los resultados. La distribución en general de las señales fue muy parecida a la de la figura 1, se observa una mayor diferenciación en la ubicación de los vinos comerciales 5, 6 y 7 y el mosto artesanal, los cuales se encuentran ligeramente más alejados de los vinos posiblemente adulterados.

Se detectó valores similares en las correlaciones y los cosenos cuadrados de los datos del PCA (tabla no mostrada), lo que evidencia que se mantiene una mediana independencia entre las variables.

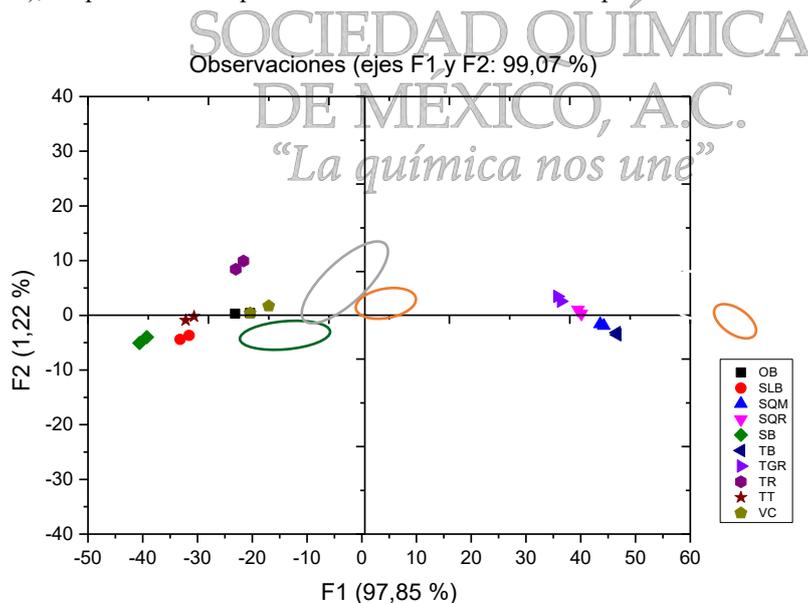


Figura 2. PCA de los resultados del análisis de los vinos obtenidos utilizando una nariz electrónica conformada por los sensores más sensibles

Conclusiones

Los sensores que conforman la nariz electrónica permiten realizar un análisis de reconocimiento de vinos mediante el análisis estadístico PCA de las señales obtenidas en la interacción de los sensores con el componente volátil de los vinos.

Los PCA obtenidos de los datos de las mediciones de los vinos, utilizando los sensores más sensibles, mostraron una varianza más alta y una mejor diferenciación de los vinos comerciales de los vinos posiblemente adulterados, a la vez que se logró diferenciarse mejor los vinos comerciales por marca y tipo (tinto y rose).

Agradecimientos

Los autores agradecen a Ciencia Activa-CONCYTEC (Proyecto de Investigación Básica y Aplicada 159-2015- FONDECyT), por el apoyo económico recibido para la realización de esta investigación.

Referencias

- [1] Blouin, J.; Emile Peynaud, E. *Enología práctica: conocimiento y elaboración del vino* 4ª edición. Madrid. 2003.
- [2] *Degustar el vino, sabor del vino explicado* 1 edición, Phillip Hills. Buenos Aires. 2005
- [3] Laszlo, M.; Nikfardjam, M.; Pour, N.; Avar, P.; Ohmacht, R. A Validated HPLC Method for the Quantitative Analysis of Trans-Resveratrol and Trans-Piceid in Hungarian Wines, *Journal of Chromatographic Science*, **43** (2015) 445-449.
- [4] Ratola, N.; Faria, J.; Alves, A. Analysis and Quantification of trans-Resveratrol in Wines from Alentejo Region (Portugal), *Food Technol. Biotechnol.*, **42** (2004) 125–130.
- [5] Careri M.; Corradini C.; Elviri L.; Nicoletti I.; Zagnoni I. Direct HPLC Analysis of QJpuercetin and trans-Resveratrol in Red Wine, Grape, and Winemaking Byproducts, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51** (2003) 5226-5231
- [6] Hu, Z.; Li, X.; Wang, H.; Niu, Ch.; Yuan, Y.; Yue, T. A novel method to quantify the activity of alcohol acetyltransferase Using a SnO₂-based sensor of electronic nose. *Food Chemistry*, **203** (2016) 498–504.
- [7] Peris, M.; Escuder-Gilabert, L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration, *Trends in Food Science & Technology*, **58** (2016) 40–54.
- [8] Hübnera, M.; Hafnera, S.; Bársana, N.; Weimara, U. The influence of Pt doping on the sensing and conduction mechanism of SnO₂ based thick film sensors, *Procedia Engineering*, **25** (2011) 104 – 107.
- [9] Bong-Hoon, J.; Landau, O.; Seon-Jin, Ch.; Jungwoo, Sh.; Rothschild, A.; Il-Doo, K. Selectivity enhancement of SnO₂ nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. *Sensors and Actuators B*, **188** (2013) 156– 168.

CONTENIDO

Remoción de Plomo en medio acuoso utilizando celulosa funcionalizada con derivados de Piridinas ...417

Emisiones de compuestos orgánicos volátiles en túneles de la Ciudad de México421

Absorción de la hormona sintética Etinilestradiol empleando el desecho del Agave Salmiana426

Exposición personal a partículas menores a 2.5 micras en la Ciudad de México, estudios multimodal de medios de transporte.....431

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM_{2.5} en una zona con emisiones predominantes de quema de neumáticos434

Extractos Hierbabuena y Epazote como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas de plata: actividad antimicrobiana.438

Aislamiento e Identificación Molecular de microorganismos resistentes al arsénico provenientes del Río Xichú, Gto.,México.442

Determinación de Plomo en Lápices Labiales por el Método de Espectrofotometría de A.A por Flama 453

Aplicación de ozonación para eliminar dimetil ftalato en suelo.....456

Metales pesados y su relación con las propiedades fisicoquímicas en sedimentos superficiales de la presa de Atlangatepec.459

Efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ en la ozonación de suelo modelo en presencia y ausencia de humedad465

Comparación de las propiedades fisicoquímicas de suelos agrícolas de temporal o irrigados con aguas del río Atoyac, Tlaxcala.469

Remoción de HAPs en agua potable por medio de discos de alginato con microalgas475

Precipitación de especies de Zn (II) y Cd(II) en forma de hidróxidos en presencia de Fe(III) y Pb(II) ...478

Separación de isómeros de metabolitos del benzo(a)pireno482

Monitoreo espectrofotométrico del crecimiento de *Scenedesmus acutus* en dos medios de cultivo486

Concentración de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México490

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Remoción de Plomo en medio acuoso utilizando celulosa funcionalizada con derivados de Piridinas

Jorge Lozano-Montante,^a Luis Hernández-García,^{a*} Mario Almada,^a Carolina López-Correa,^a Rene Sanjuan-Galindo.^a

^aCentro de Investigación e innovación Tecnológica, del Instituto Tecnológico de Nuevo León, Av. De la Alianza No. 507, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

C. P. 67170, México. Email: jose.luis.hernandez@itnl.edu.mx

Resumen

Se realizaron diversos experimentos para obtener el derivado ácido 4-(bispiridin-2-il-metil) amino benzoico, logrando también obtener el compuesto monosustituido ácido 4(piridin-2-il-metil) amino benzoico a partir del ácido amino benzoico. El compuesto 4-(bispiridin-2-il-metil) amino benzoico se utilizó para funcionalizar celulosa, con la finalidad de generar un biocomposito con una mayor cantidad de grupos capaces de remover Pb (II) en medio acuoso.

Introducción

La actividad antropogénica genera diferentes desechos, que en muchos casos son tóxicos para los seres humanos y para el ecosistema. La contaminación por metales pesados en el agua, es actualmente una problemática nacional, a pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas. Entre los metales más tóxicos se encuentran el plomo (Pb), cadmio (Cd) y mercurio (Hg). Estos metales, no son biodegradables y por lo tanto pueden bioacumularse.^{1,2,3} En el 2016, Tamayo y Ortiz *et. al.* reportaron que algunos dulces vendidos en la Ciudad de México son una fuente de exposición de plomo principalmente para niños, ya que es la población que más consume estos productos.⁴ Otra fuente de contaminación por plomo, es el uso de baterías de plomo-ácido para electrodomésticos y automóviles, en estos casos existe un riesgo de contaminación ambiental desde la fabricación hasta la fase final de su vida útil, debido a la falta del control adecuado.^{5,6} Este tema cobra importancia para las ciencias ambientales debido a que la contaminación por plomo se incrementa cada año a causa de la bioacumulación en los ecosistemas.⁷ En este contexto, nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de un biomaterial basado en celulosa y quitosano entrecruzado con ácido cítrico, este material es capaz de remover un 68% Pb (II) en 4 hrs, en una solución acuosa a un pH de 5.

En este trabajo de investigación se presentan avances para la obtención de un compuesto para remover metales, iniciando por la obtención de una anilina disustituida con dos grupos metil-piridina (**3**), este compuesto fue acoplado a la celulosa, con la finalidad de incrementar su capacidad para atrapar iones metálicos de Pb (II) en solución acuosa.

Objetivo

Sintetizar un derivado de anilina-piridina para funcionalizar celulosa y ser evaluado en la remoción de Pb (II) en medio acuoso.

Metodología

Todos los reactivos utilizados son marca Sigma-Aldrich. La silica gel-60 marca Merk (Mexico) 0.040-0.063mm. El equipo de RMN utilizado DPX 400MHz Bruker, Zurich, los desplazamientos químicos están dados en ppm (δ) y el desplazamiento químico del carbono con DMSO-d₆ fueron referenciados con TMS. Los espectros de infrarojo (FTIR) fueron realizados con el equipo Nicolet iS10 FT-IR spectromert, marca Termo Scientific con técnica de ATR en la región de 4000-600cm⁻¹.

Síntesis del compuesto 2

A una solución de ácido aminobenzoico (0.137g, 1 mmol), fosfato de potasio (0.76g, 3 mmol) en CH₃CN seco (15 ml), se añadió una solución de bromometilpiridina (0.92g, 2.5 mmol) en CH₃CN (15 ml) a

temperatura ambiente, bajo atmósfera de argón, la reacción se calentó a reflujo durante 24 h. Después de esto, se añadieron 5 ml de agua a la mezcla de reacción y se extrajo con acetato de etilo (3x40 ml). El compuesto se purificó con una columna cromatográfica (Hexano / Acetato de etilo 1: 2) para obtener un sólido cristalino con un rendimiento del 65%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ = 4.51 (s, 2H), 6.60 (d, J = 8.84, 2H), 7.31 (dd, J = ,1H), 7.45 (d, J = 1H), 7.78 (m, 3H), 8.52 (d, J = , 1H); ^{13}C NMR (100MHz, CD_3OD) δ : 48.2, 111.1, 121.5, 122.3, 131.2, 137.5, 148.3, 152.3, 159.0, 172.

Síntesis del compuesto 3

A una solución de ácido aminobenzoico (0,137 g, 1 mmol), NaOH (0,02 g, 0.5 mmol) en H_2O (15 ml), se añadió bromometilpiridina (0,074 g, 0.5 mmol) y se deja en agitación a temperatura ambiente. Después de 4 hrs de reacción se adicionan NaOH (0,04 g, 1 mmol), bromometilpiridina (0,148g, 1 mmol) se deja en agitación durante 10 hrs. Finalmente se adiciona NaOH (0.04 g, 1 mmol), bromometilpiridina (0.074g, 0.5 mmol) y se deja en agitación por 10 hrs. La reacción se monitorea por TLC hasta consumir la materia prima. Una vez consumida la materia prima se evapora el H_2O , el sólido obtenido es neutralizado con una solución 1M de HCl, se solubiliza con MeOH, y se filtra la reacción. Se remueve el disolvente a presión reducida y se purifica en cromatografía de columna usando como disolvente MeOH:Hexano (1:1) para obtener un sólido amarillo en un rendimiento del 72%. ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 4.91 (s, 4H), 6.69 (d, 2H, J = 9.04), 7.39 (m, 4H) 7.65 (s, 2H, J = 8.96), 7.75 (d, 2H, J = 1.76), 8.56 (m, 2H), 12.04 (a, 1H).

Síntesis del compuesto 4

En un matraz se colocaron 0,32 g (0.1 mmol) del compuesto 3, y en atmósfera de argón se añadieron 3 ml de SOCl_2 , se calentó a 90°C durante 4 h. Después de este tiempo, el residuo de SOCl_2 se evaporó a presión reducida. El crudo de esta reacción se usó para el siguiente paso.

Funcionalización de fibra de celulosa 5

Los haluros de ácido (compuesto 4) se solubilizaron en 10 ml de DMSO seco y se coloca la fibra de celulosa. La solución se calentó a 80°C durante 12 h. Después de este tiempo, las fibras de celulosa se lavaron con H_2O (50 ml) y acetona (20 ml), y se secaron a temperatura ambiente.

Resultados

Como parte de nuestra investigación para la adsorción de metales en medio acuoso, presentamos un compuesto a base de celulosa funcionalizada con derivados de piridina para adsorber el Pb (II) en agua. Este compuesto comenzó a sintetizarse con la reacción entre 2-bromometilpiridina y ácido 4-aminobenzoico (2) en condiciones alcalinas,⁸ produciendo la anilina monosustituida en un rendimiento del 85%. Bajo estas condiciones, no fue posible obtener la anilina disustituida. Por esta razón, utilizamos un pequeño exceso de NaOH adicionado en 3 partes, obteniendo el compuesto 3 con un rendimiento del 72%, (Fig. 1). La síntesis de los compuestos se verifico por RMN, en la figura 1b se muestra el espectro de protón del compuesto 2, donde se puede ver claramente la señal del NH en 8.51 ppm, y en 4.52 ppm una señal simple del grupo metileno. El espectro de RMN para el compuesto 3 muestra la señal característica de ácido carboxílico en 12.04 ppm así como una señal simple que integra para 4 hidrógenos en 4.91 ppm, propio de los dos grupos metilénicos de la estructura disustituida (Fig. 2d).

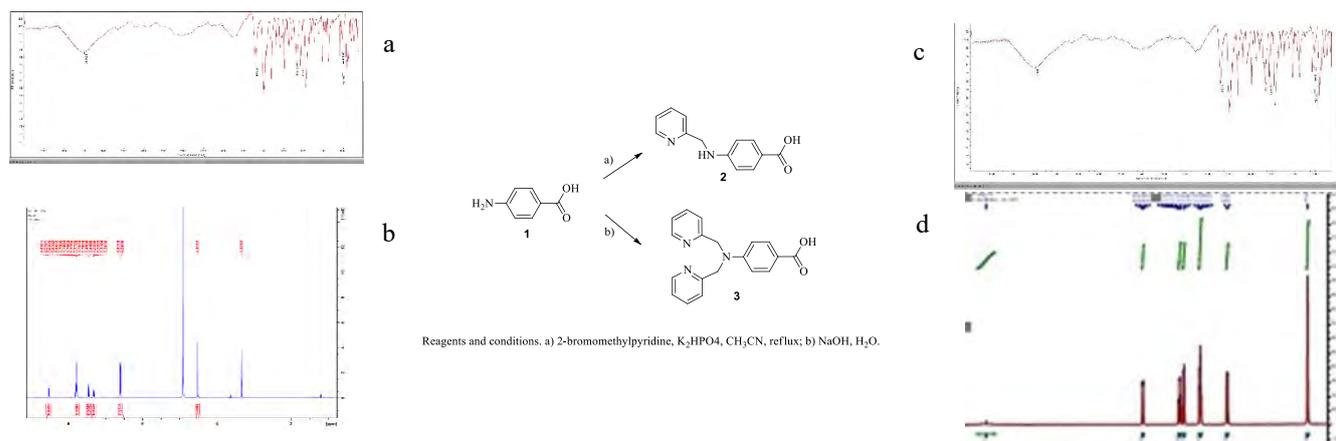


Figura 1. (a, b) Espectros de FTIR y RMN del compuesto 2. (c, d) Espectros de FTIR y RMN del compuesto 3.

Caracterización

Análisis infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) y Análisis termogravimétrico, TGA

Para la reacción de acoplamiento, el compuesto 3 se trató con SOCl_2 para generar los halogenuros de ácido correspondientes. Una vez obtenido se llevó a cabo la funcionalización de la celulosa usando DMSO bajo las condiciones de Isaad,⁹ obteniendo el compuesto funcionalizado en rendimientos moderados. (Fig. 2.)

Para corroborar la incorporación de compuesto sintetizado en celulosa, inicialmente se realizó un análisis por espectro FTIR donde se observaron las bandas correspondientes a las vibraciones esperadas de la celulosa, los picos a 2980cm^{-1} y 2849cm^{-1} que asignamos a CH stretching de celulosa y C-H₂ de metilpiridina, pero también se observa una señal a 1783cm^{-1} presumiblemente por el grupo carbonilo del derivado de piridina que puede corresponder a la incorporación del compuesto 3. (Fig. 4). La muestra que presentó el agente quelante mostró una pérdida de peso por combustión, a 268°C y 310°C , a diferencia de la celulosa sin tratamiento que presenta a 365°C la temperatura de pérdida de masa.

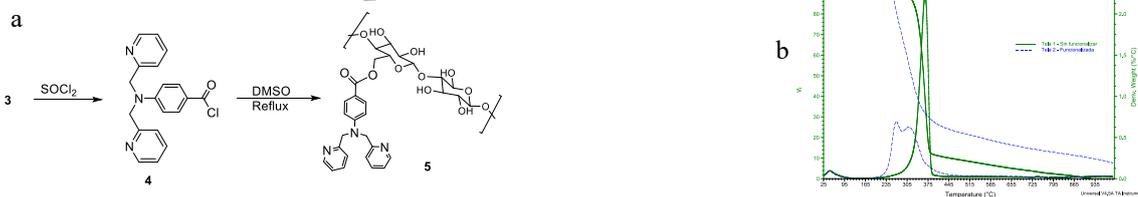


Figura 2. a) Funcionalización de Celulosa b) termograma de TGA para la celulosa tratada con el compuesto 5.

El compuesto será evaluado en 100 ml de una solución acuosa que contiene 100 ppm de Pb^{+2} , se realizarán las cinéticas de adsorción por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. La capacidad de adsorción será calculada utilizando la ecuación:

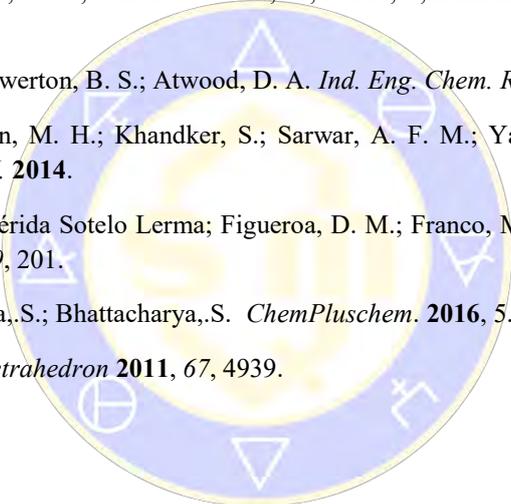
$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Conclusiones

Se logró obtener el compuesto deseado disustituido **3** con buenos rendimientos, generando una metodología propia para la síntesis de ácido aminobenzoico-disustituido. La celulosa fue funcionalizada con el compuesto **5**, logrando generar modificaciones en ella según se aprecia en el termograma de TGA.

Referencias

- [1] Wim de Vries; Paul F.A.M. Römkens; Schütze, G. *Rev Environ Contam Toxicol.* **2007**, *191*, 91.
- [2] Kim, H. N.; Ren, W. X.; Kim, J. S.; Yoon, J. *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 3210.
- [3] *The European Parliament and the Council of the European Union* **2002/95/EC**, 95.
- [4] Tamayo y Ortiz, M.; Téllez-Rojo, M. M.; Hu, H.; Hernández-Ávila, M.; Wright, R.; Amarasiriwardena, C.; Lupoli, N.; Mercado-García, A.; Pantic, I.; Lamadrid-Figueroa, H. *Environ Res.* **2016**, *147*, 497.
- [5] Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Atwood, D. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 1579.
- [6] Ahmad, S. A.; Khan, M. H.; Khandker, S.; Sarwar, A. F. M.; Yasmin, N.; Faruquee, M. H.; Yasmin, R. *Scientific Word J.* **2014**.
- [7] Juana Alvarado Ibarra; Mérida Sotelo Lerma; Figueroa, D. M.; Franco, M. M.; Moreno, F. A. P. *Rev. Int. Contam. Ambie.* **2013**, *29*, 201.
- [8] Kumari, N.; Jha, S.; Misra, S.; Bhattacharya, S. *ChemPluschem.* **2016**, *5*.
- [9] Isaad, J.; El Achari, A. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4939.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Emisiones de compuestos orgánicos volátiles en túneles de la Ciudad de México

Jorge Luis Palma-Jaimes, Claudia Adriana Martínez-Reyes, Miguel Magaña-Reyes, Salvador Blanco-Jiménez, Victor Hugo Páramo-Figueroa, Violeta Mugica-Álvarez,

Ciencias Básicas. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.

jorge_palma_makarenko@hotmail.com; vma@correo.azc.uam.mx

Resumen

La presencia de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera tiene repercusión de forma directa (afectaciones a la salud) e indirecta (formación de ozono) para los seres humanos. El objetivo de este trabajo consistió en obtener un mayor conocimiento sobre las características de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) producidas por los vehículos a gasolina, se propuso realizar dos campañas de monitoreo COVs en dos túneles de la Ciudad de México, tomando 10 muestras con duplicado (7 muestreos instantáneos y 3 muestreos integrados). Una vez tenidas las muestras, se analizaron utilizando espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases, con base en las normas TO-14A y TO-15 de la EPA. Las concentraciones totales de los COVs en los túneles fueron de 444 a 2150 $\mu\text{g m}^{-3}$. Se realizaron pruebas estadísticas de correlación de Spearman, con las que se concluyó que no hay diferencia significativa en la composición de las emisiones de COVs entre los distintos túneles, con el tipo de muestreo ni con las fechas de muestreo, arrojando un coeficiente de correlación de 0.9666, obteniendo un perfil único de emisiones de COVs para vehículos a gasolina en el que las parafinas son los compuestos más abundantes seguidos por aromáticos, olefinas y acetileno con 67.1%, 17.5%, 11.8% y 3.7% respectivamente.

Introducción

De acuerdo al Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2014 [1], se emiten más de 360,000 toneladas de compuestos orgánicos volátiles (COVs) cada año, de las cuales los automóviles particulares contribuyeron con un 8%. También se emitieron más de 138,000 toneladas de óxidos de nitrógeno, de las cuales, el 78% se le atribuye a las fuentes móviles, con el mayor aporte los automóviles particulares. Estos dos tipos de compuestos son precursores en la formación y acumulación de ozono, que es el contaminante que excede más de 200 días del año la norma de calidad ambiental en la Ciudad de México. Otro problema asociado a los COVs es la toxicidad que tienen estos compuestos, principalmente el benceno, tolueno, xileno, 1,3-butadieno, formaldehído, percloroetileno [1]. De los anteriores, el benceno ha sido clasificado en el grupo 1 de carcinógenos por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer, IARC [2].

En México existen muy escasos estudios realizados sobre la emisión de COVs por vehículos y la determinación de los potenciales de formación de ozono de dichos compuestos. En un estudio de la emisión de COVs elaborado por Mugica y colaboradores [3] se concluyó que las especies más abundantes en las evaluaciones en túneles fueron: acetileno, xilenos, isopentano, tolueno, npentano, etileno, nhexano y nbutano. En condiciones normales los COVs se encuentran en estado líquido o gaseoso [4]. No existen normas aplicables a estos, debidas a que son muy numerosos y las dosis letales varían de compuesto a compuesto, pues algunos son más tóxicos que otros. Los COVs se emiten de los motores de los vehículos, la evaporación de gasolinas, el uso de disolventes, la quema de vegetación y las fuentes industriales [5] (Na, 2006). De hecho, Touaty y Bonsang [6] han reportado que los vehículos automotores son la mayor fuente de COVs, así como de NOx, además de que es difícil estimar las emisiones vehiculares de estos compuestos debido a la variedad de vehículos y la diferencia entre combustibles, incluso cuando provienen del mismo tipo de combustible, pero de diferentes gasolineras. Existen tres maneras principales de determinar las emisiones vehiculares [7]: a) Pruebas dinámicas en vehículos individuales, b) Mediciones en túneles y c) Mediciones en aceras. En el primer caso tendrían que promediarse los resultados de muchos vehículos, en el segundo caso se tiene la ventaja de una mezcla emisiones de una gran cantidad de vehículos

y en el tercero las mediciones pueden estar contaminadas por las emisiones de otras fuentes; por ello para cumplir el objetivo de determinar la composición de las emisiones de COVs generadas por vehículos a gasolina se realizaron dos campañas en túneles de la Ciudad de México y posterior análisis cromatográfico para su cuantificación.

Metodología

El muestreo de COVs se llevó a cabo utilizando canisters de acero inoxidable de 6 L. Se realizaron dos campañas de monitoreo y se evaluaron dos tipos de muestreo: instantáneo e integrado en dos túneles de la Ciudad de México, asimismo se tomaron muestras instantáneas ambientales en zonas cercanas con el fin de comparar las concentraciones. Cada muestra se tomó por duplicado para obtener en total 20 muestras. El primer túnel se encuentra localizado en Ave. Chapultepec (19.423772N, 99.162739W), tiene una longitud de 365 m; en este túnel se tomaron muestras integradas de dos h cada una utilizando reguladores de flujo y se cuantificó el número de vehículos que transitaron durante el muestreo, también se tomaron muestras instantáneas en un auto recorriendo el túnel en dirección oriente-poniente, lo cual se realizó en el mes de febrero de 2018; el segundo túnel está ubicado en Ave. Mixcoac (19.367834N, 99.180909W), el cual tiene dos bifurcaciones; aquí se tomaron muestras instantáneas en el mes de mayo de 2018 en tres direcciones: poniente-oriente (dirección Mixcoac), oriente-poniente (dirección Mixcoac) y oriente-poniente (dirección Barranca del Muerto). A las muestras colectadas se les ajustó la presión a la presión atmosférica (11.4 psi) mediante un dilutor dinámico (ENTECH 3000), posteriormente, se analizaron con dos cromatógrafos, el primero equipado con detector de ionización de flama para cuantificar los compuestos ligeros de 2 y 3 carbonos y el segundo con detector de masas que cuenta con preconcentrador para analizar los demás compuestos orgánicos volátiles. Una vez analizadas las muestras se realizaron estudios de correlación entre ellas utilizando el programa Statistica 10.

Resultados y discusión

1.1. Concentración de COVs de las muestras en túneles y en el ambiente

En la **Figura 1** se muestra la comparación de las concentraciones ambientales y las concentraciones en túneles de las muestras analizadas donde se puede observar que las concentraciones de COVs en los túneles son hasta 5 veces más altas que en el ambiente. Las concentraciones en los túneles dependen del número de vehículos, por ello las concentraciones de COVs cuantificadas en el túnel de Chapultepec fueron casi el doble de las encontradas en los túneles de Mixcoac, ya que durante los muestreos integrados en Chapultepec el túnel permaneció completamente lleno durante el periodo de muestreo 8:00-10:00 AM. Durante dichos muestreos integrados se realizaron conteos vehiculares, determinando una cantidad promedio de 1,676 autos pequeños, 530 camionetas, 40 camiones/autobuses y 414 motocicletas por cada periodo de muestreo.

En los túneles de Mixcoac el tránsito fue fluido y nunca se congestionó; puede apreciarse que la muestra de túnel TMX1S1 obtenida en la dirección oriente-poniente en el túnel de Mixcoac casi es la misma que la del ambiente, esto se explica porque en esa dirección el túnel estaba casi vacío por lo que tenía prácticamente la concentración en el ambiente, lo cual no sucede en las demás muestras.

1.2. Composición de los grupos orgánicos de COVs de las emisiones vehiculares en túneles

En la **Figura 2** se presentan las composiciones de los grupos orgánicos de las muestras de túneles analizadas en las cuales es posible apreciar que aunque las concentraciones mostradas en la **Figura 1** son diferentes, la composición de cada grupo es básicamente la misma, lo cual muestra que la composición de las emisiones de vehículos a gasolina no varía aunque se tomen de forma instantánea o integrada, en fechas distintas o en sitios distintos. Lo anterior se corroboró realizando una prueba de Kruskal Wallis donde se determinó que no existen diferencias significativas entre los grupos orgánicos de COVs en ninguna de las muestras analizadas en túneles.

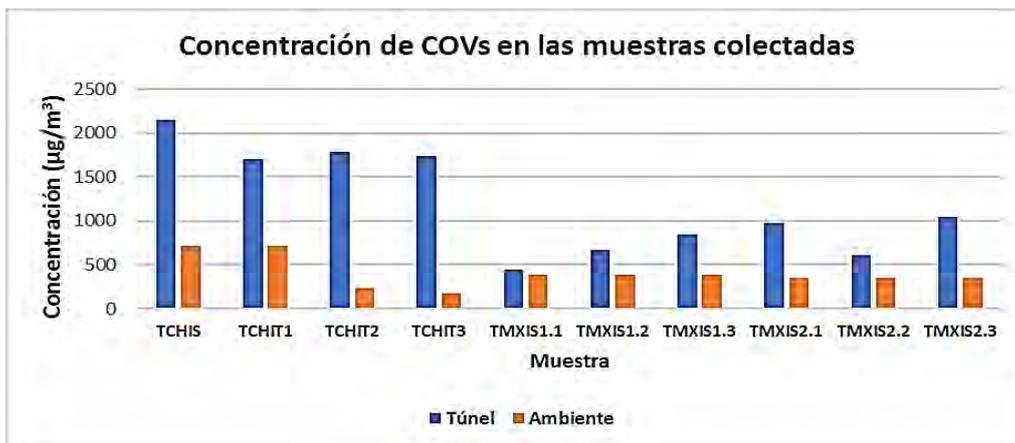


Figura 1. Comparación de concentraciones de COVs encontradas en los túneles de Chapultepec y Mixcoac y en el ambiente

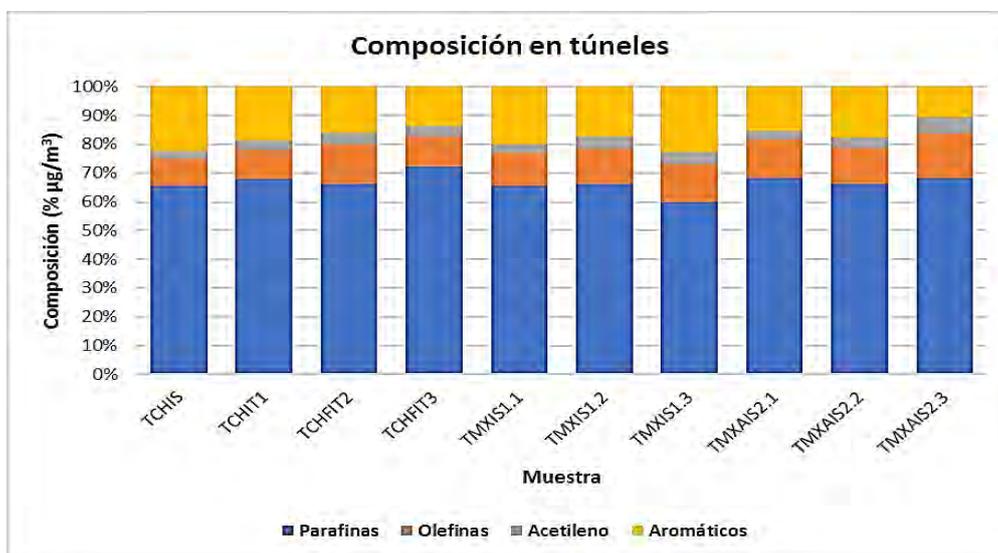


Figura 2. Porcentajes de composición de los grupos orgánicos funcionales en las muestras de túnel

1.3. Obtención del perfil de emisiones de COVs de las emisiones vehiculares a gasolina

Se obtuvieron las composiciones de los compuestos cuantificados en todas las muestras de túnel, se realizaron análisis de correlación por pares y finalmente entre todas las muestras utilizando la correlación de Spearman. Las pruebas estadísticas por pares de las composiciones de los 55 COVs determinados (túnel integrado-túnel instantáneo; túnel Chapultepec-túnel Mixcoac) mostraron correlaciones entre 95 y 98% indicando que no hay diferencias significativas por lo que todos presentan la misma composición de COVs o perfil de emisiones de COVs. Asimismo, la correlación de Spearman entre todas las muestras indica también que no hay diferencias significativas en la composición de COVs.

Tomando en consideración las pruebas estadísticas realizadas, se promediaron las composiciones de todos los COVs cuantificados en los distintos muestreos y se obtuvo una composición única, es decir un perfil de emisiones de COVs correspondiente a las emisiones de vehículos a gasolina que transitan por los túneles. La Figura 3 muestra dicho perfil de emisiones donde se observa que los compuestos más abundantes son el propano, el butano, el 3-metil butano, el etileno, el tolueno y el 2,2,4 trimetil pentano quienes aportan poco más del 50% de las emisiones totales de COVs. Este perfil de emisiones constituye una especie de huella digital de las emisiones de dicha fuente y puede ser utilizado en modelos fotoquímicos de dispersión y transporte de COVs y ozono, modelos de receptores para determinar la contribución de fuentes y en general modelos que requieran la composición específica de COVs en emisiones de vehículos a gasolina.

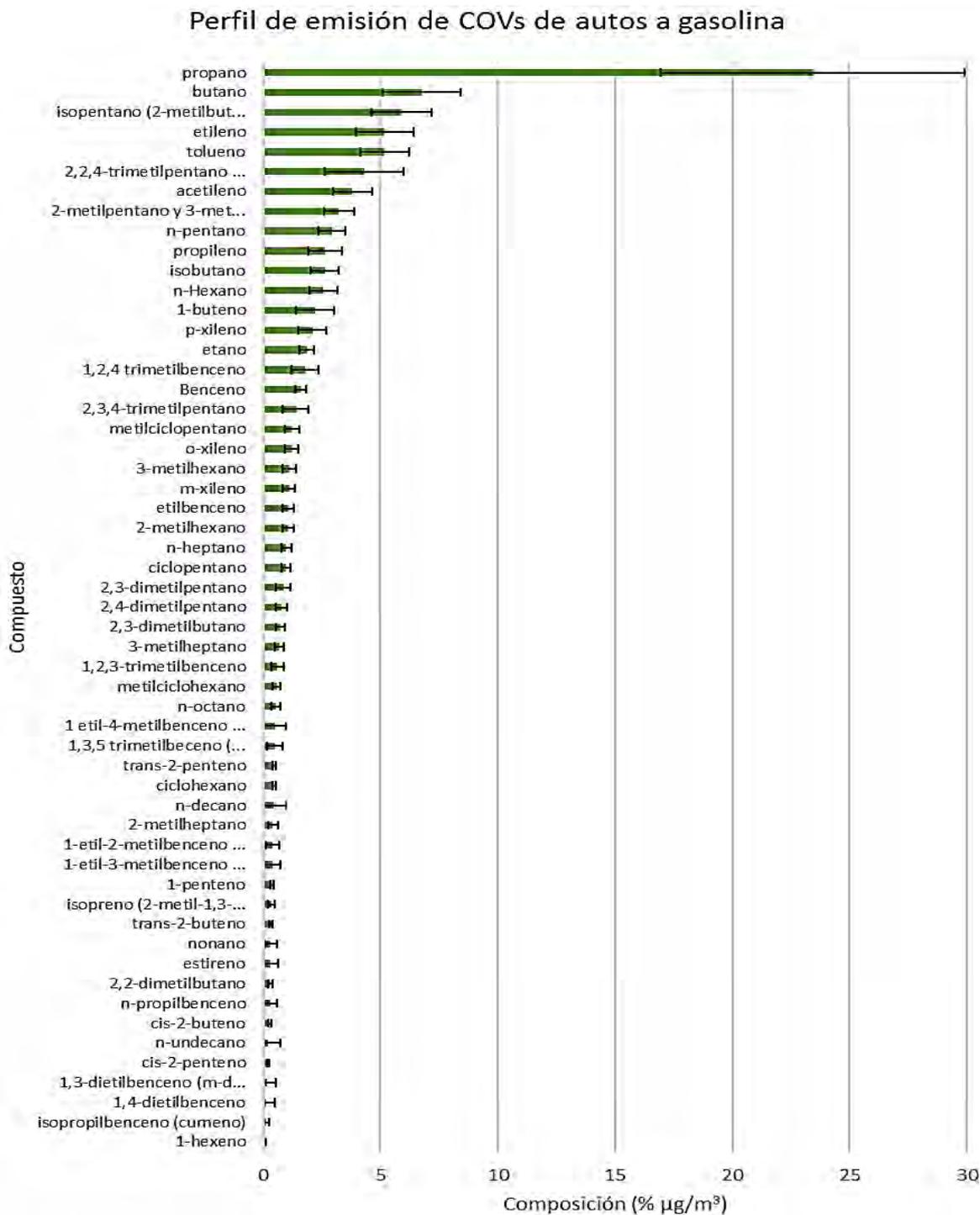


Figura 3. Perfil de emisiones de COVs de autos a gasolina

En comparación con el perfil de túnel obtenido en 1998 por Mugica [8] puede observarse en la Tabla 1 que el porcentaje de emisiones de los vehículos a gasolina el porcentaje de aromáticos, olefinas y acetileno disminuyó de 1998 a 2018 en 33%, 25% y 56%, respectivamente con el consecuente aumento en el porcentaje de parafinas en 35%. Con estos resultados se corrobora que hubo una política de disminución de compuestos aromáticos e insaturados ya que dichos compuestos tienen potenciales más altos de formación de ozono, además de que la reducción de compuestos aromáticos representa un beneficio para la salud.

Grupo de compuestos	1998 (%)	2018 (%)
Alcanos	50	67
Aromáticos	26	17
Olefinas	16	12
Acetileno	8	4

Tabla 1. Porcentaje de grupos orgánicos en las emisiones vehiculares en túnel (1998 y 2018)

Conclusiones

- Se determinó la composición de emisiones de los vehículos a gasolina en dos túneles de la Ciudad de México.
- Las concentraciones cuantificadas tuvieron variaciones importantes dependiendo del número de vehículos que transitaban.
- La composición de las emisiones de túneles tuvieron en promedio 67.1% de parafinas, 3.7% de acetileno, 11.8% de olefinas, 17.5% de aromáticos. En comparación con el perfil de emisiones de hace 20 años, actualmente la gasolina tiene un 35% más de alcanos, porcentaje en que se redujeron en total los compuestos insaturados y los aromáticos.
- Las pruebas de correlación entre pares de muestras y de Spearman fueron de más del 95% y mostraron que no hay diferencias significativas en la composición de COVs presentes en los dos túneles por los que transitan vehículos a gasolina.
- Los COVs más abundantes en los túneles son: propano, butano, isopentano, etileno y tolueno.
- La composición de emisiones de COVs o perfil de emisiones de vehículos puede ser utilizados en distintos tipos de modelos atmosféricos para determinar el transporte y fotoquímica de la atmósfera de esta ciudad.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología de la Ciudad de México (SECITI) por el financiamiento del proyecto 099/2017.

Referencias

Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. (2017). "Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2016. Ciudad de México.

Tsai, W.-T. (2016). Toxic Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Atmospheric Environment: Regulatory Aspects and Monitoring in Japan and Korea. Pingtung, Taiwán, China: Environments.

Mugica V., Vega E., Arriaga J.L. and Ruiz M. . (1998) Determination of Motor Vehicle Profiles for Non-Methane Organic Compounds in Mexico City Metropolitan Area. Journal of Air and Waste Management Association, 48, 1060-1068.

EPA U.S. (2014). Volatile Organic Compounds Emissions. Retrieved June 28, 2018, from <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=23>

Na, K. (2006). Determination of VOC source signature of vehicle exhaust in a traffic tunnel. Journal of Environmental Management, 81(4), 392–398.

Touaty, M., & Bonsang, B. (2000). Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area. Atmospheric Environment, 34(6), 985–996.

Lai, C.-H., & Peng, Y.-P. (2012). Volatile hydrocarbon emissions from vehicles and vertical ventilations in the Hsuehshan traffic tunnel, Taiwan. Environmental Monitoring and Assessment, 184(7), 4015–4028.

V. Mugica, "Determinación de los perfiles de emisión de compuestos orgánicos volátiles en la ZMCM y su aplicación en el modelo CMB," Universidad Nacional Autónoma de México, 1999.

Absorción de la hormona sintética Etinilestradiol empleando el desecho del Agave Salmiana

Kristal Esmeralda Enríquez Ramos^{1, 4y5}, Asesoras: M.C. María Guadalupe Reyes Navarrete³, M.C. Alicia Irene Alvarado de la Peña³.

1-Universidad Tec Milenio, 2- Facultad de Ciencias Químicas, UJED, 3-Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango (CIIDIR, IPN, Unidad Durango), 4-SEED/COCyTED, 5-Facultad de Ciencias de UASLP.

kristalita_esmeraldita@hotmail.com

Resumen

El Etinilestradiol es una hormona empleada en la industria de los anticonceptivos por su alta eficacia, sin embargo esta se llega a incorporar al ambiente en descargas de agua residual ya que es excretada por medio de la orina de mujeres que la consumen. Esto es un grave problema para los diferentes ecosistemas acuáticos y para el mismo ser humano, trayendo consigo problemas en el sistema endocrino. Es por eso que este trabajo se basa en la remoción del Etinilestradiol en efluentes, a partir de los desechos del bagazo del comercialmente conocido como “quiote”, proveniente del agave Salmiana, el cual mediante un tratamiento químico correcto, adquiere características que permiten absorber dicha hormona.

Introducción

El Etinilestradiol secretado en la orina de las mujeres que toman anticonceptivos, se ha convertido en un problema de carácter ambiental, ya que su constante acumulación, toxicidad y persistencia dentro de los ecosistemas causa un gran daño en los seres vivos, pues actúan como disruptores endocrinos en el organismo. Las PTAR municipales son grandes fuentes de esta hormona sintética y es muy alarmante como la falta de tratamiento adecuado genera grandes problemas sobre los cuerpos receptores.

Exposición

La constante descarga de aguas residuales con alto contenido de Etinilestradiol afecta principalmente ambientes acuáticos. Las consecuencias que ha traído han sido tales como:

- Hermafroditismo, vitelogenina, reducción de la fertilidad, colapso de la población de peces macho. (Gilbert (2012)
- Desarrollo de órganos sexuales deformados en reptiles. (Houtman, 2011),
- Disfunciones en el sistema inmune y reproductivo de ciertos mamíferos como las focas.

También en seres humanos hay efectos después de tener contacto constante con dichas aguas (Hilleman 1994):

- Descenso y calidad del esperma
- Cáncer en órganos reproductivos tales como el pecho y próstata.
- Pubertad prematura
- Incidencia de endometriosis.

Justificación

Si esta problemática ambiental no se remedia a tiempo, será muy tarde para reparar el daño que generará en el planeta, y muchas especies desaparecerán de las cadenas tróficas, proliferando la invasión de las especies de las cuales se alimentaban, y disminuirán a los depredadores que dependían de ellos para su dieta. En el caso del hombre, se requerirá mucha más atención en hospitales y clínicas para satisfacer la

demanda de pacientes con problemas reproductivos, oncológicos y endocrinos. Es por ello que se ha optado por un método de remoción de Etinilestradiol a través del residuo del quiote (tallo comestible del agave Salmiana) como opción para frenar los daños que dicha hormona sintética ha traído. En años recientes se ha trabajado con la remoción de 17β – estradiol mediante zeolitas naturales, del Etinilestradiol con fotólisis, combinación de oxidantes fuertes con radiación ultravioleta, fotocatalisis heterogénea, entre otras (Silva, 2012); sin embargo su costo es realmente elevado y muchas PTAR prefieren no emplearlas.

Metodología y Materiales

Materiales: Condensador de reflujo, matraz de bola, parrilla eléctrica, centrifuga, agitador de vidrio, refrigerador, mufla, filtros, embudo, vaso de precipitados, matraz Erlenmeyer, cápsula de porcelana.

El tallo del agave no se utiliza directamente en la absorción, se le debe aplicar un proceso previo de homogenización, tomando un lote de la materia prima. Algunos fragmentos de esta primera parte de homogenización se basan en la investigación sobre el “Aislamiento y caracterización de celulosas obtenidas de fibras de Agave Salmiana”, pero en vez de utilizar las pencas, es el desecho del tallo el que se emplea, por tanto al ser fibras diferentes, el proceso también sufrió ciertas modificaciones.

El proceso inicia con el secado de la materia al sol para deshidratar en gran medida el agua que contiene. Después se somete a una pulverización para obtener un polvo que se tratará con diferentes reactivos.

Se somete a una hidrólisis ácida con ácido clorhídrico al 2% a 75° durante una hora y media utilizando un condensador de reflujo, un matraz de bola, y una parrilla, teniendo en cuenta que la temperatura debe ser constante. Después se lleva a cabo una neutralización con Hidróxido de Sodio al 20% dejando reposar por aproximadamente media hora. Posteriormente se enjuaga con agua destilada hirviendo y se deja enfriar. Luego se secciona la muestra en partes más pequeñas para centrifugar durante 15 minutos. Se repite de nuevo el enjuague, el enfriamiento y la centrifugación por el mismo periodo de tiempo. El sólido precipitado se toma y se le adiciona oxalato de Amonio al 4% y en un periodo de 1.5 horas se mantiene en constante agitación a 75°C. A continuación se agrega otra hidrólisis ácida con ácido clorhídrico al 2% a 75° durante una hora. Se vuelve a lavar durante 15 minutos con agua destilada. Después la muestra se deja remojar en etanol durante toda la noche en un refrigerador esto con la finalidad de precipitar la pectina. Concluido esto, se saca la muestra del congelador esperando a que la muestra adquiera una temperatura ambiente. Se vuelve a centrifugar durante 15 minutos. Ahora se eliminan los azúcares reductores mediante ácido sulfúrico al 4% al 100°C en 45 minutos. Se lava nuevamente con agua destilada hirviendo durante 15 minutos y se deja reposar media hora. Nuevamente se centrifuga durante 15 minutos. La muestra ahora es sometida a hidróxido de calcio al 5% por 45 minutos en una parrilla a 60°C. La muestra ahora se traspasa a otro vaso de precipitados sobre una parrilla con agua destilada a 60° y se agita durante 1 hora. Nuevamente se pasa el lote a un nuevo vaso de precipitados a 100° y se agita durante 1 hora. El tratamiento ahora consta de una pirolisis que permitirá la limpieza de los poros de la fibra, esto con la ayuda de una mufla durante 5 minutos. Al término de este paso, se deja enfriar en una campana de vacío durante una hora. Para finalizar la homogenización se rempazan los grupos hidroxilo tanto de celulosa como hemicelulosa por grupos acetilo obtenidos de una previa acetilación con ácido acético al 0.1M durante media hora. Este paso es necesario pues al estar la materia en contacto con el agua residual, evitará la creación de hongos, ya que la acetilación vuelve las fibras del tallo del agave hidrófobas.

En la siguiente tabla se muestran la metodología para la homogenización del agave de manera sintetizada

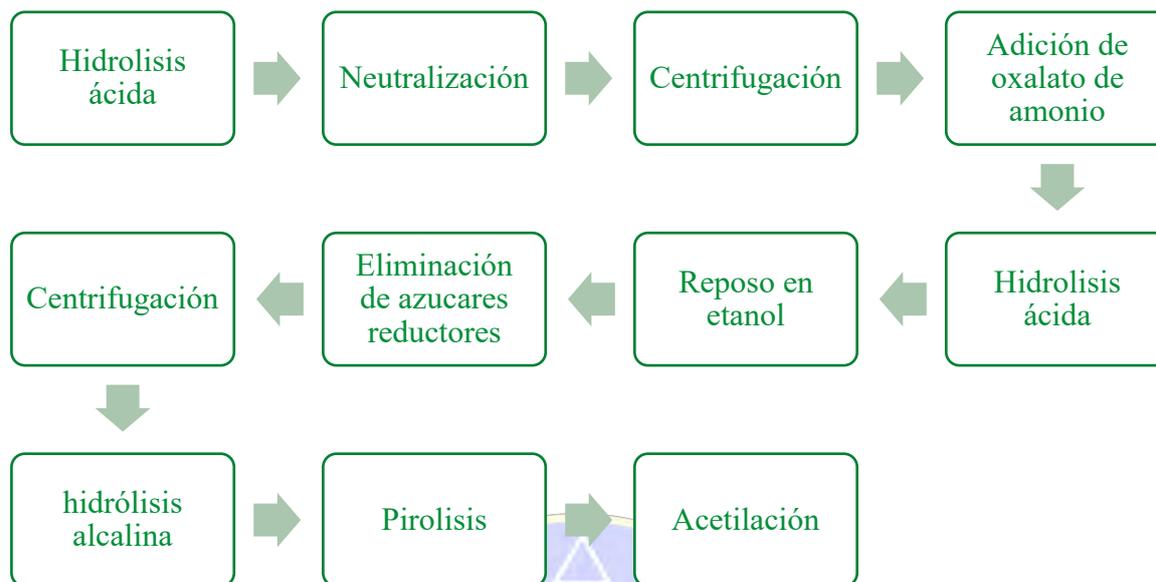


Tabla 1.1 Metodología de homogenización



Imagen 1.1, 1.2 y 1.3 del método de homogenización

A continuación se emplea una simulación de agua residual con contenido de este contaminante emergente. Se preparó una primera cantidad de 5 litros con una concentración de 4ngL^{-1} , tratando de replicar la misma concentración que se ha encontrado en estudios recientes de aguas residuales. Esta muestra se dividirá en 5 partes iguales. A continuación se agregan 400 gr de la muestra homogénea por cada parte de agua residual de simulación (1L) previamente separada. Una vez que las cinco partes de agua contengan su respectiva cantidad de agave, se dejaron reposar por diferentes lapsos de tiempo para analizar el tiempo de eficacia de dicha técnica de absorción. Para frenar el tiempo de reposo, se removerá el agave mediante una filtración a vacío. Se hicieron dos réplicas de cada una de las muestras. A partir de este paso se estudia la cantidad de Etilnilestradiol removido en cada una de las muestras de agua residual simulada empleando la técnica de HPLC (Cromatografía líquida de alta eficacia por sus siglas en inglés) más específicamente la de adsorción (líquido-sólido) pero en la fase estacionaria empleando la cromatografía de fase inversa, ya que el Etilnilestradiol contiene grupos funcionales que al estar sometidos en dicha fase se encuentran apolares y las interacciones son inespecíficas.

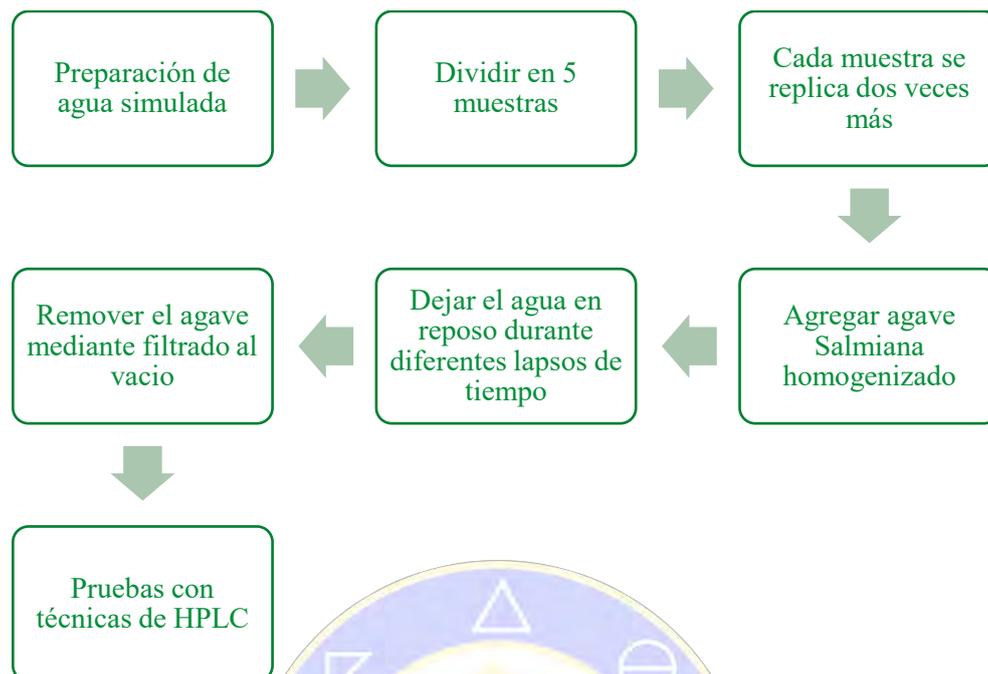
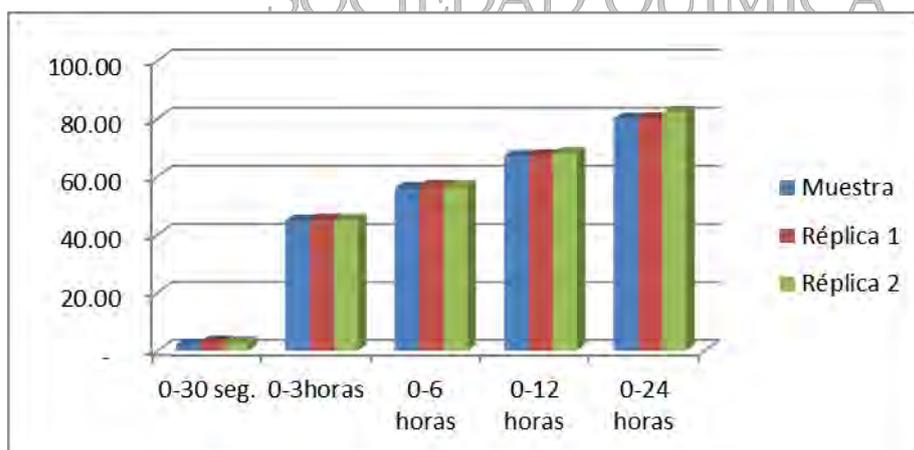


Tabla 1.2 Metodología sobre el análisis de aguas simuladas

Discusión y resultados

El método de absorción mediante agave homogenizado dio resultados satisfactorios. Aunque el Etinilestradiol no fue removido del agua en su totalidad, la concentración de este en ella es mínima y se encuentra dentro del límite permitido para que haya un riesgo mínimo para la salud tanto en las especies acuáticas como del mismo hombre. La concentración permitida en aguas residuales y en efluentes de agua se encuentra en un rango de 0.1 a 0.2 ng/L, y en 1ng/L sólo afecta a peces macho con la aparición de cierta cantidad de vitelogenina, la cual es una hormona esencial para que las hembras puedan formar un huevo.

En la siguiente gráfica se presentan los datos obtenidos en porcentaje de la cantidad de Etinilestradiol removido en cada periodo de tiempo con sus respectivas réplicas.



Gráfica 1.1 del porcentaje removido de Etinilestradiol

Como se puede apreciar en dicha gráfica el método resulta factible y asequible para cualquier PTAR, pues el grado en que se absorbe dicha hormona es bastante eficiente y da la seguridad de que el riesgo de exposición ante dicho estrógeno contaminante se reduce a un pequeño porcentaje. Se necesita de un lapso de 24 horas para completar un 80% de la absorción de la hormona. El método de filtración del agave es

sencillo de emplear y de almacenar en grandes contenedores para resguardar dichos desechos ahora con la hormona en ellos.

Conclusiones: El desecho del tallo del agave Salmiana, no tiene uso comercial ni es empleado para la fabricación de nuevos materiales. En el pasado se ha trabajado con el bagazo de la caña de azúcar para remoción de hidrocarburos por la porosidad con la que cuenta. Las características físicas del tallo de este agave son similares a la caña, permitiendo la absorción de esta hormona sintética. Además es importante mencionar que con otros métodos en plantas de tratamiento de agua, han logrado remover otra clase de hormonas pero el Etilnilestradiol no se han obtenido resultados favorables. En años recientes se logró remover mediante una clase de zeolita. Con este trabajo se logró demostrar que se pueden atacar dos problemas. En primer lugar, el uso de desechos que no tienen valor comercial y sólo ocupan un lugar en el vertedero. Segundo, disminuir la cantidad de contaminantes emergentes en el agua que se convierten en disruptores endocrinos amenazando la reproducción de especies acuáticas en efluentes. En la actualidad, este trabajo sobre la absorción, está en la fase del manejo del residuo del proceso (agave homogenizado con la hormona mencionada).

Bibliografía:

Dimogerontas, G., & Liapi, C. (2014). Endocrine Disruptors (Xenoestrogens): An Overview. In T. Eliades & G. Eliades (Eds.). *Plastics in Dentistry and Estrogenicity*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Muñoz, C. J. E. (2012). Contaminantes emergentes: a aspectos químicos microbiológicos y de salud (pp. 19-27). En G. Moeller & G. Buelna (Eds.). *Contaminantes emergentes: su importancia, retos y perspectivas sobre la medición, el tratamiento y la reglamentación*. Jiutepec, México: IMTA.

Silva, C. P., Otero, M., & Esteves, V. (2012). Processes for the Elimination of Estrogenic Steroid Hormones from Water: A Review. *Environmental Pollution*, 165, 38-58.

Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Matsura T. A review of effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*.

Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *J. Environ. Manage*. 2011

Houtman, C. J., Legler, J., & Thomas, K. (2011). Effect-Directed Analysis of Endocrine Disruptors in Aquatic Ecosystems (pp. 237-265).

Gilbert, N. (2012) Drug Pollution Law Washed Up, pag. 504.

Hilleman, B. (1994), Environmental estrogens linked to reproductive abnormalities, obtenido de la revista *Chemical and engineering*, pag. (20-23).

Exposición personal a partículas menores a 2.5 micras en la Ciudad de México, estudios multimodal de medios de transporte.

¹Andraca-Ayala G.L., ²Hernández-Paniagua I. Y., ³Diego-Ayala U., ¹Ruiz-Suárez L. G., ¹Zavala-Reyes J.C., ⁴Cid-Juárez S., Torre-Bouscoulet L., ⁴Gochicoa-Rangel L., ¹Rosas-Pérez I., ¹Jazcilevich A.

¹Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, C.U. Del Coyoacán, 04510, Ciudad de México., gema@atmosfera.unam.mx ²CONACYT-Consorcio CENTROMET, Camino a Los Olvera 44, Los Olvera, Corregidora 76904, Querétaro, México. ³Arian International Projects, c/Baldiri Reixach, 4, 08028, Barcelona, España., ⁴ Departamento de Fisiología Respiratoria, Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias Isamel Cosío Villegas, Calz. Tlalpan 4502, Col. Sección XVI, Tlalpan, 14080 Ciudad de México.

Resumen

La exposición personal recurrente a PM_{2.5} en diferentes medios ambientes se encuentra asociada a efectos adversos en la salud humana. Aquí se presenta una evaluación a la exposición personal a PM_{2.5} para cinco modos de transporte (caminando, bicicleta, transporte público (trolebus y camión a diesel), automóvil común e híbrido en dos diferentes rutas con distancias similares a lo largo de una vialidad importante de la Zona Metropolitana del Valle de México. El promedio aritmético de la concentración oscila entre 16.5 ± 6.5 µg m⁻³ para modo caminando a 81.7 ± 9.1 µg m⁻³ para ciclistas. Una concentración máxima de 110.9 µg m⁻³ fue determinada para automóvil convencional. Las concentraciones más altas dependen de la ruta y el modo de transporte y fueron las observadas para ciclistas y caminando.

Introducción

La presencia de partículas menores a 2.5 micras durante la movilidad de los traslados diarios de los viajeros urbanos representan un daño significativo a la salud. Aún cuando en promedio la exposición personal en los microambientes durante la transportación representa del 1 al 5% del tiempo que se usa en el día **Fuente especificada no válida. Fuente especificada no válida.**, en grandes ciudades este periodo se puede incrementar significativamente. Por ejemplo, un viaje en la Ciudad de México en el área metropolitana, puede durar de 40 a 80 minutos, mientras que un viaje en promedio de 50 minutos representa pasar alrededor de 16 h por semana en microambientes de movilidad **Fuente especificada no válida.** Debido a esto, periodos más largos de transportación pueden resultar en el incremento en la exposición a PM_{2.5} lo que en consecuencia va a generar daño muy importante en la salud de la población **Fuente especificada no válida.**

La proximidad a las fuentes de emisión de PM_{2.5} en el trayecto de traslado también depende del método de transportación el que puede ser activo (caminando y bicicleta) o pasivo (automóvil, camión, metro). Okokon y colaboradores en 2017 realizaron un estudio de la exposición a PM_{2.5} en automóviles que se trasladan con las ventanas abiertas o cerradas, además de bicicletas y camiones los cuales sufren de una mayor afectación que en métodos pasivos de traslado.

En este trabajo se describe la exposición personal a PM_{2.5} en cinco diferentes modos de transporte a lo largo de una vialidad típica de la Zona Metropolitana del Valle de México como lo es Miguel Ángel de Quevedo trayecto dirección Taxqueña-Universidad-Taxqueña, en Coyoacán. Se estimó la tasa de inhalación tomando en cuenta la actividad física para proveer una mejor aproximación en el efecto de la masa de PM_{2.5} inhalada en los diferentes medios de transporte.

Materiales y metodología

La exposición a PM_{2.5} fue medida usando monitores de aerosoles fotométricos portátiles en tiempo real (pDR-1500, ThermoScientific, Franklin, MA, USA), operados a una frecuencia de 1 Hz, con una precisión para 30 días de ±2% (±0.0005 mg m⁻³). Durante todos los viajes se usaron dos monitores simultáneos, sobre el pecho de los voluntarios. Los monitores se operaron a un flujo de 2 L min⁻¹ y calibrados con un flujómetro digital marca Agilent con un coeficiente de variación de <5%. Para todos los viajes la

correlación entre los resultados de los dos monitores $R^2 > 0.9$ entre los dos instrumentos. La localización de los voluntarios durante los trayectos se realizó con un GPS 60Csx, Garmin, (KS, USA). La exposición personal a la concentración de fondo y fuentes de emisión próximas de $PM_{2.5}$ como función del método de transporte fueron evaluadas en el sur de la Zona Metropolitana del Valle de México.

La vialidad de Miguel Ángel de Quevedo (MAQ) fue seleccionada por su disponibilidad de contar con diferentes medios de transporte en su distribución. Se encuentra localizada en Coyoacán y es una de las principales vialidades que cruzan de oeste a este en la zona sur de la ZMVM. Corre a través de una zona habitacional densamente poblada, con tres líneas vehiculares en cada dirección separadas por un camellón con árboles. Las líneas extremas externas están diseñadas para transporte público y bicicletas. El tramo seleccionado fue de la glorieta de MAQ a Taxqueña (TAX) en ambas direcciones. Figuras 1a y 1b. La campaña se realizó del 10 al 14 de noviembre 2014, entre las 11 a.m. y las 2 p.m, cuando la carga vehicular es lo suficientemente relevante para exposición e inhalación.



Figura 1a. Ubicación de la vialidad Miguel Ángel de Quevedo y los trayectos utilizados para el muestreo. Figura 1b. Localización de la vialidad Miguel Ángel de Quevedo en relación a la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Resultados

La exposición personal a la concentración de $PM_{2.5}$ para cada modo de transporte fue determinada promediando los dos monitores pDR-1500. Las concentraciones fueron localizadas espacialmente acoplando los datos de los monitores con los datos del GPS. En la tabla 1 se exponen los resultados obtenidos utilizando el promedio para todo el trayecto. No se observaron diferencias significativas ($p > 0.05$) en las dos direcciones en los medios de transporte, lo que permite descartar que el modo de ruta afecte. Los periodos de tiempo de traslado van desde 0.30 en trolebus a 1.07 h caminando. Todas las series de tiempo realizadas para la concentración de $PM_{2.5}$ tienen una distribución log-normal. En la Tabla 1 se muestra la estadística descriptiva para todos los traslados de MAQ a TAX y de TAX a MAQ. No se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$) entre los promedios geométricos.

Tabla.1 Concentraciones de exposición a PM_{2.5} en µg m⁻³, por método de transporte a lo largo de la vialidad Miguel Ángel de Quevedo.

Modo de transporte	MAQ to TAX					
	Min	Mediana	Promedio aritmético	Promedio Geométrico	Max	Promedio 1-h Estación RAMA COY
Caminando	11	20.7	21.0 ± 7.9	19.9	112.2	27
Bicicleta	63.1	81.4	80.8 ± 9.3	80.5	102.9	50
Trolebus	27.4	40.4	39.9 ± 6.4	39.4	54.7	45
Automóvil común	Descartado					
Automóvil híbrido	Descartado					
Modo de transporte	TAX a MAQ					
	Min	Mediana	Promedio Aritmético µg m ⁻³	Promedio Geométrico µg m ⁻³	Max	Promedio 1-h Estación RAMA COY
Caminando	9.1	14.7	16.5 ± 6.5	15.7	104	22
Bicicleta	42	81.8	81.7 ± 9.1	81.1	163.7	43
Colectivo	39	48.8	49.8 ± 5.3	49.5	71.3	32
Automóvil común	9	27.1	28.3 ± 8.5	27.7	111.9	42
Automóvil híbrido	11	19.8	20.3 ± 4.2	19.8	33.3	57

Se descarto el monitoreo en auto común e híbrido cuando se llevaron las ventanas cerradas con el aire acondicionado, debido al incremento de la humedad relativa que deriva en la incapacidad de la determinación de la concentración de PM_{2.5} por parte del equipo.

Conclusiones

Cinco medios de transporte y dos direcciones sobre la misma vialidad fueron evaluados para la determinación de la exposición personal a PM_{2.5}. Los rangos observados comprenden de 16.5 µg m⁻³ caminando a 81.7 µg m⁻³ en bicicleta. La máxima exposición a la concentración fue la determinada para los ciclistas mientras que la mínima concentración fue para el automóvil híbrido y caminando.

Los resultados reportados en este estudio proveen información de los niveles de exposición de PM_{2.5} en diferentes medios de transporte en los microambientes con altas concentraciones. Esta información puede ser usada por autoridades locales, en particular para diseñar o modificar líneas de vialidad para ciclistas para que se encuentren más distanciados de las líneas vehiculares.

Referencias

- Adams, H.S., M.J. Nieuwenhuijsen, y R.N. Colville. 2001. «Determinants of fine particle (PM_{2.5}) personal exposure levels in transport microenvironments, London, UK.» *Atmos. Environ.* (35): 4557-4566.
- IGCEM. s.f. *Encuesta Origen-Destino 2007. Principales resultados*. Último acceso: 20 de octubre de 2017. igcem.edomex.gob.mx/descargas/estadistica/ENCUESTADEORIGEN/EOD2007.pdf.
- Okokon, E.O., T. Yli-Tuomi, A.W. Turunen, P. Taimisto, A. Pennanen, I. Vouitsis, Z. Samaras, M. Voogt, M. Keuken, y T. Lanki. 2017. «Particulates and noise exposure during bicycle, bus and car commuting: A study in three European cities.» *Environ. Res.* 154: 181-189.
- Shields, K.N., J.M. Cavallari, M.J.O. Hunt, M. Lazo, M. Molina, L. Molina, y F. Holguin. 2013. «Traffic-related air pollution exposures and changes in heart rate variability in Mexico City: A panel study.» *Environ. Health* 12 (7).
- Smith, J.D., C. Mitsakou, N. Kitwiroon, B.M. Barrat, H.A. Walton, J.G. Taylor, H.R. Anderson, F.J. Kelly, y S.D. Beevers. 2016. «London Hybrid exposure model: Improving human exposure estimates to NO₂ and PM_{2.5} in an urban setting.» *Environ Sci. Technol.* (50): 11760-11768.

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en PM_{2.5} en una zona con emisiones predominantes de quema de neumáticos

Brenda Liz Valle-Hernández, Violeta Mugica-Álvarez, Estheisy López-Bello y Mirella Gutiérrez Arsaluz

Ciencias Básicas. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México.
blvh@correo.azc.uam.mx

Abstract

La emisión proveniente de la combustión de neumáticos es una fuente poco caracterizada en México, debido a que la quema de estos está prohibida por los efectos que causa sobre la salud. Sin embargo, en la población de Santiago Coahuacitlán es una actividad habitual, ya que los neumáticos se usan como el principal combustible en hornos de adobe que se emplean para la fabricación de artesanías de barro. Se realizó un muestreo para cuantificar las emisiones de partículas (PM_{2.5}) y de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Las concentraciones de PM_{2.5} fueron de 33.3 a 177.1 µg m⁻³, y las medianas de los HAPs oscilaron entre de 0.16 y 14.46 ng m⁻³. Se compararon estas concentraciones con lo reportado en otros estudios para la Ciudad de México y se observó que las concentraciones en el presente estudio fueron mayores.

Introducción

En México se estima que cada año se desechan 32 millones de neumáticos usados [1]. Estos neumáticos representan tanto un problema de eliminación como una oportunidad de recursos (por ejemplo, como combustible). En cuanto a su reciclado como combustible es un producto atractivo, debido a su alto poder calorífico de 29-39 MJ kg⁻¹ [2] mayor al del carbón (27 MJ kg⁻¹) [3]. Sin embargo, la combustión de los neumáticos de desecho debe ser controlada en calderas y hornos diseñados específicamente para una combustión eficiente de este tipo de combustible [4]. Por otra parte, la quema de neumáticos no controlada ocasiona un grave problema ambiental y de salud, ya que se ha observado que se emite partículas menores a 5 micrómetros (PM_{2.5}) que contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) [5] algunos de ellos asociados con el aumento en la incidencia de diversos tipos de cáncer en el hombre [6]–[8].

En la localidad de Santiago Coahuacitlán, comunidad del municipio de Temascalcingo, Estado de México, hay cerca de 425 talleres de alfarería [9], ya que su principal actividad económica es la producción de artesanías de barro fabricadas en hornos de adobe, empleando como combustible principal neumáticos usados, que son de fácil adquisición y bajo costo, pero sus emisiones pueden afectar la salud de la población. El principal objetivo del presente estudio fue determinar las concentraciones de HAPs en PM_{2.5} de esta zona.

Metodología

El muestreo de partículas se realizó por 2 semanas durante 24 h con muestreadores de bajo volumen para PM_{2.5}, calibrados a un flujo de 5 L min⁻¹. Se usaron filtros de cuarzo previamente acondicionados al muestreo a 800°C por 6 h y estabilizados durante 24 h a 24 °C y 25 % de humedad relativa. La concentración de partículas fue determinada por gravimetría usando una balanza analítica (Max. 5.1 g., d=1 µg).

La extracción se realizó en un baño de ultrasonido con 10 mL de cloruro de metileno (grado HPLC) a 60 °C por dos periodos de 30 min. El extracto se concentró en un rotaevaporador a 1 mL de acuerdo con la metodología establecida por Valle-Hernández *et al.* (2010). [10]. Los HAPs (**Tabla 2**) se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas. La cuantificación se realizó por dilución isotópica con HAPs deuterados. Para evaluar la eficiencia del método analítico se determinaron los porcentajes de recuperación de los HAPs (% Rec) a una masa de adición de 150 ng (**Tabla 2**). Los porcentajes de recobro de los HAPs fueron de 67±6 a 115±6, considerados adecuados según lo establecido en el método TO-13A de la US EPA [11].

Resultados y discusión

Concentración de partículas

En la **Tabla 1** se muestran la concentración de PM_{2.5} por día de muestreo. Se observaron altas variaciones (**Figura 1**) que pueden deberse a las condiciones meteorológicas, número de hornos que operan al día, cantidad de material quemado, etc. Pero principalmente, a que en la comunidad una parte de la población usa sus hornos diariamente y la otra tres veces por semana. En la primera semana de muestreo (posterior a vacaciones) se observó que no hubo mucha actividad en la producción de artesanías. A partir del lunes 1° de mayo se normalizaron las actividades en la comunidad y los días del 1° al 3 de mayo toda la comunidad uso sus hornos, es decir, esos tres días las concentraciones de partículas incluye la emisión de los hornos que queman diariamente sumada a los que queman tres veces por semana, incrementado las concentraciones de partículas.

Tabla 1. Concentración de PM_{2.5} por día de muestreo

#	Día	Fecha	PM _{2.5} [µg m ⁻³]
1	Sábado	22-abr-17	36.8
2	Domingo	23-abr-17	37.1
3	Lunes	24-abr-17	45.3
4	Martes	25-abr-17	46.4
5	Miércoles	26-abr-17	43.9
6	Jueves	27-abr-17	56.5
7	Viernes	28-abr-17	42.4
8	Sábado	29-abr-17	33.3
9	Domingo	30-abr-17	37.3
10	Lunes	01-may-17	166.0
11	Martes	02-may-17	153.4
12	Miércoles	03-may-17	177.1
13	Jueves	04-may-17	62.2

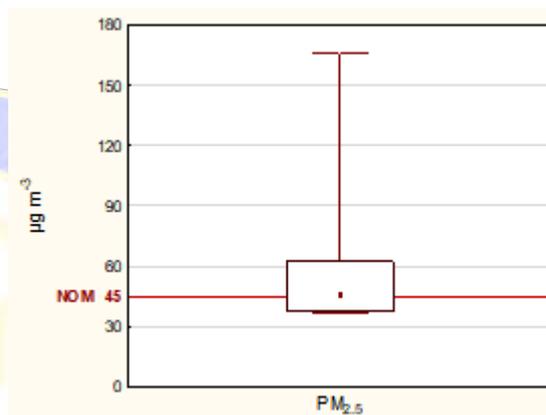


Figura 2. Mediana de PM_{2.5}. Cajas: percentiles 25th-75th. Barras: percentiles 10th-90th

La mediana y percentiles (10th y 90th) de las concentraciones de las PM_{2.5} fueron de 45 (37-164) µg m⁻³ alrededor del estándar diario de 24 horas para PM_{2.5} (45 µg m⁻³) establecido por la NOM-025-SSA1-2014 [12] (Figura 1). Esto se debió a que en la primera semana de muestreo las concentraciones de partículas fueron, en general, menores a los valores establecidos por la norma, sin embargo, en los tres días por semana que se operan todos los hornos, las concentraciones se elevaron a más del doble, lo que indica un impacto significativo en la calidad del aire local. Otros estudios también han reportado altas emisiones de PM_{2.5} por quema de neumáticos, como es el caso del incendio de neumáticos en la Ciudad de Iowa, E.U. en el 2012, donde las concentraciones de PM_{2.5} excedieron los 70 µg m⁻³ y llegaron en ocasiones hasta 2 mg m⁻³ (en la pluma a 1 km de la fuente) [5].

Hidrocarburos aromáticos policíclicos

En la **tabla 2** se presentan las concentraciones de HAPs (ng m⁻³). Los HAPs de mayor masa molecular (> 206 g mol⁻¹) considerados cancerígenos y/o mutagénicos (BaA, Cris, BbF, BkF, BaP, I123cdP y DBahA) fueron los que se encontraron en mayor concentración. La concentración más alta fue la del I123cdP seguido de Bb+kF, BaP, Cris y en menor concentración BaA y DBahA. El fluoranteno y pireno de masa molecular < 206 g mol⁻¹ también fueron de los más abundantes, sin embargo, no son considerados mutagénicos. Estos HAPs también han sido observados en emisiones de quema de neumáticos por otros autores [13][14].

Las concentraciones encontradas muestran que la quema de neumáticos pone en riesgo la salud de la población, ya que estas concentraciones fueron más de 10 veces mayores a las reportadas en la Ciudad de México [15]. Por ejemplo, la concentración media más alta reportada del BaP (uno de los HAPs más cancerígenos) en la Ciudad de México en un estudio del 2010 fue de 503 pg m⁻³ en PM₁₀ [15] mientras que

en este estudio fue de $9,680 \text{ pg m}^{-3}$ en PM_{10} . La presencia de estos HAPs en $\text{PM}_{2.5}$ representa un riesgo mayor debido a que penetran más profundamente en el organismo.

Tabla 2. Medianas y percentiles (P10 y P90) de la concentración de HAPs (ng m^{-3}) y porcentajes de recuperación (promedio \pm desviación estándar). N=13.

HAP	Abreviación	Masa molecular g mol^{-1}	Mediana	P10	P90	% Rec
Naftaleno	Naf	128	0.57	0.28	0.99	82 ± 2
2-Metilnaftaleno	2-MNaf	142	0.16	0.13	0.36	80 ± 3
Acenaftileno	Actil	152	0.17	0.04	0.29	80 ± 4
Acenafteno	Acno	154	0.00	0.00	0.11	86 ± 3
Fluoreno	Fno	166	0.16	0.04	0.25	86 ± 5
Fenantreno	Fen	178	1.83	1.11	6.32	82 ± 6
Antraceno	Ant	178	0.19	0.08	0.92	98 ± 5
Fluoranteno	Flt	202	7.91	4.23	22.71	77 ± 6
Pireno	Pir	202	8.81	2.23	18.94	72 ± 4
Benzo[a]antraceno	BaA	228	3.15	1.65	8.98	115 ± 6
Criseno	Cris	228	4.73	3.18	15.25	97 ± 3
Benzo[b+k]fluorante no	Bb+kF	252	10.91	7.27	21.80	67 ± 6
Benzo[a]pireno	BaP	252	9.08	4.47	15.83	78 ± 2
Perileno	Per	252	0.95	0.00	1.76	80 ± 6
Indeno[1,2,3- cd]pireno	DBahA	276	1.76	0.35	3.68	84 ± 7
Dibenzo[a,h]antraceno	I123cdP	278	14.46	9.23	32.24	107 ± 3
Benzo[ghi]perileno	BghiP	276	8.80	5.90	16.18	81 ± 2

Conclusiones

El límite marcado por las guías de calidad del aire de la OMS de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{PM}_{2.5}$ fue superado en todos los días de muestro. En cuanto a las concentraciones máximas permisibles señaladas por la norma oficial mexicana NOM-025-SSA1-2014, la cual establece valores límites de $45 \mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{PM}_{2.5}$ en 24 horas, fue rebasado la mitad de los días de muestro. Esto indica que la población de esta zona está expuesta a altos niveles de partículas. En general, los HAPs de mayor peso molecular, considerados cancerígenos, fueron los que presentaron las mayores concentraciones. El benzo[a]pireno considerado cancerígeno en humanos tuvo una concentración de 4.47 a 15.83 ng m^{-3} , la cual rebasa los límites establecidos por algunos países europeos que establecen un valor de 0.1 a 1 ng m^{-3} [16]. Las concentraciones de HAPs en $\text{PM}_{2.5}$ determinadas en esta zona fueron mayores a las determinadas en la Ciudad de México, lo que representa un riesgo para la población de la comunidad de Santiago Coahuilán.

Referencias

- [1] Semarnat, "Plan de Manejo de Neumáticos Usados de Desecho," 2015.
- [2] R. Giere, S. T. LaFree, L. E. Carleton, and J. K. Tishmack, Waste Treat. Dispos., vol. 236, 475–498, 2004.
- [3] M. Pirnie, Ohio Air Qual. Dev. Auth., 1991.
- [4] Y. A. Levendis, "IMECE2008-6," 2008.
- [5] J. Downard et al., Atmos. Environ., vol. 104, 195–204, 2015.
- [6] IARC, Monogr. Eval. Carcinog. Risk to Humans, vol. 46, 1-467, 1989.
- [7] C. Pope and D. Dockery, JAWMA, vol. 56, 709–742, 2006.

- [8] E. Garshick et al., Environ. Health Perspect., vol. 112, no. 15, 1539–1543, 2004.
- [9] “INEGI. <http://www.beta.inegi.org.mx/app/mapa/denue/default.aspx>.” .
- [10] B. L. Valle-Hernández et al., Sci. Total Environ., vol. 408, no. 22, 5429–5438, 2010.
- [11] U.S. EPA, Method TO-13^a. Compend. Methods Determ. Toxic Org. Compd. Ambient Air, 1999.
- [12] Secretaría de Salud, NOM-025-SSA1-2014. 2014, 1–53.
- [13] D. M. DeMarini et al., Environ. Sci. Technol., vol. 28, no. 1, 136–141, 1994.
- [14] P. M. Lemieux et al., Emissions of organic air toxics from open burning: A comprehensive review, vol. 30, 1. 2004.
- [15] O. Amador-Muñoz et al., Atmos. Environ., vol. 44, no. 1, 122–130, 2010.
- [16] P. by the W. G. O. P. A. Hydrocarbons, “http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/annex_pah.pdf,” Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). .



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Extractos Hierbabuena y Epazote como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas de plata: actividad antimicrobiana.

Lidia Meléndez Balbuena¹, Dulce María Torres Mentado¹, Blanca Martha Cabrera Vivas, Ismael Soto López¹, Ana Lilia Padilla Velasco, Alejandra Castro Lino¹, Guadalupe López Olivares¹.

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio y 18 sur, Col San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72540. México. imbalbuena@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados del comportamiento reductor de extractos vegetales (hierbabuena, epazote) en la formación nanopartículas de plata, extractos que contienen sustancias antioxidantes como los flavonoides, taninos y compuestos fenólicos. Las nanopartículas de plata obtenidas se caracterizaron usando espectroscopía UV-vis donde se determinó absorción en el rango de 430 a 455 nm⁻¹, correspondiente a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de plata. Se evaluó la actividad antibacteriana de las nanopartículas en presencia de *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* y *Pseudomona aeruginosa* aisladas del aire en la Ciudad de Puebla. Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método verde, con las mismas propiedades de actividad antimicrobiana que las que son preparadas utilizando agente reductores químicos.

Introducción

Uno de los mayores logros de la nanotecnología ha sido la producción de nanomateriales metálicos como es el caso de nanopartículas de plata, que han sido sintetizadas utilizando diversos métodos químicos, que han sido ampliamente utilizados, involucrando el uso de agentes reductores de origen sintético (Rodolfo, 2012). Una propiedad importante de las nanopartículas de plata es su capacidad antimicrobiana, esta propiedad está relacionada con la cantidad de plata disponible en un sustrato o soporte y con su velocidad de liberación al medio circundante. La plata en su estado metálico (Ag⁰) es inerte, pero reacciona con la humedad, ionizándose. La plata ionizada (Ag⁺) es altamente reactiva, ya que puede unirse a proteínas de los tejidos biológicos, puede también provocar cambios estructurales en la membrana celular y en la pared celular de las bacterias, generando la distorsión celular y la muerte. (Irwin et al., 2010). Debido al amplio campo de aplicación de las nanopartículas de plata existe un creciente interés en desarrollar procesos de síntesis amigables con el ambiente que eviten el uso de productos químicos tóxicos. En los últimos años se ha incrementado el interés en la búsqueda de antioxidantes naturales, generalmente constituidos por mezclas de compuestos con elevada diversidad molecular y funcionalidad biológica, extractos vegetales contienen antioxidantes, entre los cuales los más importantes son los *compuestos polifenólicos* y los *flavonoides*, compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox, los bajos potenciales redox de estos antioxidantes hacen termodinámicamente favorable la reducción de la gran mayoría de radicales libres y algunos metales (García, 2012). El objetivo de este trabajo se enfoca en la obtención de nanopartículas de plata empleando el extracto acuoso de *Hierbabuena* (*Mentha sativa*) y el extracto natural obtenido a partir de las hojas del epazote (*Chenopodium ambrosioides*) como reductores. Como se reporta en trabajos previos, la efectividad de los extractos verde la bioreducción se atribuye a la capacidad antioxidante de los polifenoles, presentes. Además, los grupos funcionales, como el carboxilato, de metabolitos como el ácido gálico, ayudan a la estabilización de las nanoestructuras metálicas formadas con este proceso (Ducan, 2011). Se comprobó su poder reductor a través de la formación de nanopartículas de plata, monitorización mediante el uso de espectros UV-Vis, identificando su presencia por la aparición de plasmones de superficie localizados en el rango de 430 a 455 nm⁻¹. característicos, de nanopartículas metálicas de plata. (Cruz, 2012). Se evaluó la actividad antibacteriana de las nanopartículas en presencia de *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* y *Pseudomona aeruginosa* aisladas del aire en la Ciudad de Puebla. Los ensayos se realizaron por triplicado, por los métodos Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) y Concentración Mínima Bactericida (CMB) por dilución en placa. Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método verde,

con las mismas propiedades de actividad antimicrobiana que las que son preparadas utilizando agente reductores químicos.

Metodología

a) Extracto vegetal

Se usaron de hojas de la planta epazote y de hojas de la planta hierbabuena. La extracción del solvente natural se hizo de la siguiente manera: Selección y lavado de las hojas, reducción de tamaño utilizando un mortero, se procedió con la extracción de los mismos mediante una metodología tradicional denominada infusión que consiste en una simple extracción sólido líquido. Se tomaron 1.5 g del material vegetal molido y se pusieron en contacto con 100mL de agua destilada a 80°C durante 10 minutos, luego se procedió con el filtrado con papel de poro fino. Por último, se preservó cada uno de los extractos en frascos de color caramelo en heladera hasta su uso.

b) Síntesis de las nanopartículas

Los extractos obtenidos se utilizaron para sintetizar las nanopartículas partiendo de una solución acuosa 10^{-3} M de AgNO_3 . La síntesis se realizó mezclando 20 mL del extracto y 180 mL de la solución de AgNO_3 en un recipiente con agitación constante. Se trabajó a temperatura ambiente (26°C) y a temperatura regulada en 60°C. Se reguló el pH a un valor de 8 empleando solución de NH_4OH y los productos obtenidos fueron conservados en heladera hasta su utilización.

c) Caracterización de las nanopartículas

Las Nps fueron caracterizadas mediante espectrofotometría UV-Vis, técnica que ha probado ser muy útil para el análisis rápido de las soluciones coloidales de las Nps. Se basa en que la reducción de los iones metálicos produce soluciones que en el caso de la plata tienen un color amarillento con una banda intensa entre 400-450 nm atribuida a la excitación colectiva de los electrones en la superficie de las partículas (absorción plasmónica superficial) (Cruz et al., 2012). Por tal motivo, se realizaron los espectros entre 350-600 nm de cada uno de los productos obtenidos, para determinar la estabilidad de los mismos se repitieron a lo largo del tiempo.

d) Prueba como bactericida

Para realizar los ensayos de actividad antibacteriana del extracto de nanopartículas se tomaron en cuenta las especificaciones del National Committee for Clinical-Laboratory Standards (NCCLS), actualmente Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). Los ensayos se realizaron por triplicado con cada una de las cepas bacterianas. Se evaluó la actividad antibacteriana de las nanopartículas en presencia de *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* y *Pseudomonas aeruginosa* aisladas del aire en la Ciudad de Puebla. Los ensayos se realizaron por triplicado, por los métodos Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) y Concentración Mínima Bactericida (CMB) por dilución en placa. Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método verde, con las mismas propiedades de actividad antimicrobiana que las que son preparadas utilizando agente reductores químicos.

Resultados y discusión

El color amarillo dorado de la solución obtenida de la reacción de la solución de nitrato de plata con los extractos es característico de la presencia de nanopartículas de plata. Los espectros UV-Vis realizados con las soluciones obtenidas del extracto de epazote y Hierbabuena, muestran una banda entre 400-450 nm, confirmando la obtención de la misma.

Figura 1. Color amarillo dorado característico de nanopartículas de plata



En la Figura 2 y la figura 3, se muestra los espectros de las Nps obtenidas. Como puede observarse en el espectro la banda es ancha, con un máximo de absorción a 437 nm. El ancho de las bandas indica una amplia distribución de tamaño de partículas en ambos casos.

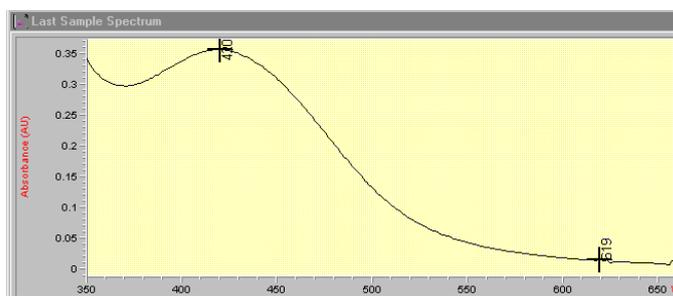


Figura 2. Espectro Uv-Vis de las nanopartículas de plata preparadas con extracto de epazote.

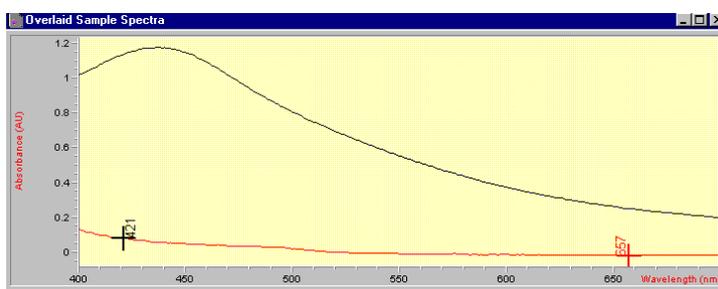


Figura 3. Espectro Uv-Vis de las nanopartículas de plata preparadas utilizando extracto de hierbabauena

Prueba de la actividad antibacteriana de las AgNPs

Se evaluó la actividad antibacteriana de las muestras con nanopartículas de plata por el Método de Difusión en Pozo en medio Mueller Hinton Difco TM. En cada placa se sembró en forma masiva una solución bacteriana (*Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus* sp) a una concentración de 1.5×10^6 UFC/mL (tubo 0,5 en la escala de turbidez de Macfarland), posteriormente se adiciono a cada pozo los extractos de las nanopartículas. Se empleó como control negativo Solución Salina Isotónica (SSI) y como control positivo discos impregnados con imipenem (10 µg) para *Pseudomonas* sp y vancomicina (30 µg) para *Staphylococcus* sp. Se incubó a 37 °C de 18-24 horas (CLSI, I015). Se inocularon cultivos de las bacterias en un periodo de tiempo de 18-24 horas y se estableció la actividad en base al crecimiento del halo de inhibición mediante la observación, al final del ensayo, se llevaron las muestras a un Estereoscopio, para determinar con mayor precisión el tamaño del halo de inhibición. La Figura 4, muestra las fotos tomadas con este microscopio.



Figura 4. Muestra el crecimiento del halo de inhibición con nanopartículas obtenidas utilizando el extracto acuoso de epazote.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo muestran que es posible la formación de nanopartículas de plata utilizando un método “verde” empleando como bio-reductor el extracto acuoso de *Camellia sinensis* (hierbabuena) y (*Chenopodium ambrosioides*) epazote, resultado que fue corroborado mediante espectroscopia Uv visible. Fue posible detectar la presencia del plásmen con absorción alrededor de 420 nm, característico de las nanopartículas de plata. La evaluación de la actividad antimicrobiana de las AgNPs obtenidas, fue visible con el incremento del halo de inhibición a medida que se incrementó la concentración de las muestras utilizadas de nanopartículas. Confirmando que presentan propiedades antimicrobianas, capaces de inhibir las bacterias. Es importante mencionar que nos encontramos trabajando en la caracterización más profunda de las nanopartículas preparadas utilizando métodos espectroscópicos más potentes que nos proporcionen información sobre la forma y tamaño de ellas. Así como realizar más pruebas sobre el comportamiento de su actividad microbiana.

Bibliografía

Cruz D A, Rodríguez M, López J, Herrera V. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 3(2), 67-78.

Duncan T. (2011) “Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors” *Journal of colloid and Interface Science* 363:1-24.

Irwin N. He G. (2010) “Antimicrobial activity of spherical silver nanoparticles prepared using a biocompatible macromolecular capping agent: evidence for induction of a greatly prolonged bacterial lag phase”. *Journal of Nanobiotechnology*, 8: 34.

Indira A, Franco Y, Johanna L, Dilcia, Claudia P y Yuleiska M. (2009). Evaluación de la antracosis (*Colletotrichum* sp.) en guanábana (*Annona muricata* L.) tipo Gigante en el sector Moralito del estado Zulia, Venezuela. *Revista UDO A 148 grícola* 9 (1): 148-157.

Rodolfo Z. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano.*, Vol.5, No.1.

García, L.; V.; Rojo, D. M.; Sánchez, E. (2001). “Plantas con propiedades antioxidantes”. *REVISTA CUBANA DE INVESTIGACIÓN BIOMÉDICA* 20(3): 231-235.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Aislamiento e Identificación Molecular de microorganismos resistentes al arsénico provenientes del Río Xichú, Gto., México.

Ulises Emiliano Rodríguez Castrejón¹, Alma Hortensia Serafín Muñoz², Carmen Cano Canchola³, y Aurelio Álvarez Vargas³, Berenice Noriega Luna², Norma Leticia Gutiérrez Ortega²

¹Universidad de Guanajuato, Posgrado de Ciencias del Agua de la División de Ingenierías, Av. Juárez #77, Col. Centro, Guanajuato, Gto., C.P. 36000; erodriguezcastrejon@gmail.com

²Universidad de Guanajuato, División de Ingenierías, Av. Juárez #77, Col. Centro, Guanajuato, Gto., C.P. 36000; semuah@ugto.com.mx

³ Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C.P. 36080.

Resumen.

Este trabajo se realizó en la zona del río Xichú que se encuentra impactado por la actividad minera, de este sitio se aislaron 16 cepas bacterianas en las cuales se determinó su tolerancia a Arsénico (As). Las bacterias aisladas resisten 20 mM de As (III) como de As (V). Se ha comenzado la identificación molecular donde se ha extraído tanto el DNAg como el DNAp de todos los aislados. Asimismo se han encontrado aislados implicados en la reducción de As (V). Se ha reportado que las bacterias juegan un rol fundamental en la movilidad y especiación de As en las aguas naturales, por lo anterior es de suma importancia determinar los mecanismos de interacción con As de los aislados para contribuir al entendimiento del ciclo biogeoquímico de este metaloide pesado y dar pauta al desarrollo de nuevas biotecnologías para el tratamiento de las aguas.

Introducción.

El arsénico es un elemento tóxico para el ser humano y otros organismos vivos, al contaminar fuentes naturales de agua afecta su aprovechamiento, el desarrollo de la agricultura sustentable y la sostenibilidad del uso racional de suelos, lo cual se refleja en el rezago del crecimiento socioeconómico de la región afectada (Litter, Armienta, & Fariás, 2009). Los efectos tóxicos del As se encuentran relacionados con su forma química y su estado de oxidación, su forma orgánica es menos tóxica. Por otro lado en su forma inorgánica se presenta en dos estados redox, Arsenito (III) forma reducida y Arsenato (V) forma oxidada, ambas especies son tóxicas para la mayoría de los organismos. Por lo común el arsénico se encuentra en las aguas naturales de forma disuelta como oxianiones. El As (V) se encuentra en su forma H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}). El As (III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). (V. Campos, C. Valenzuela, 2007). Dentro del ambiente la forma química más tóxica es arsenito (III) ya que es más soluble y más móvil. El arsenato (V) muestra una capacidad de adhesión a la superficie de varios minerales, como lo son ferrihidrita y alúmina (Smedley, P. L., Kinniburgh, D.G. 2002). La movilización del As en el ambiente ocurre por la combinación de procesos naturales, como lo son reacciones a la intemperie, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como a través de un grupo de actividades antropogénicas (Hu y Gao, 2008). Se ha reportado que los microorganismos presentes en agua y suelos juegan un rol fundamental en el ciclo biogeoquímico del As, lo que influye en el comportamiento de este en el ambiente, ya que dependiendo de su forma química muestran diferencias en solubilidad o biodisponibilidad y toxicidad (Nriagu, J.O, 1994). Estos han desarrollado diversos mecanismos de tolerancia a la toxicidad del As. Las bacterias metabolizan el As mediante oxidación, reducción y metilación, etc. (Smedley, P. L., Kinniburgh, D.G. 2002). Arsenito oxidasa es una enzima heterodimerica (AioA y AioB), la cual cataliza la oxidación de As (III) (G. L. Anderson, J. Williams, 1992). Las bacterias heterofilicas se han reportado en la oxidación de As (III), por ejemplo, *Agrobacterium albertimagni* y *Alcaligenes* sp. (T. M. Salamassi, K. Venkateswaren, M, 2002), mientras que la bacteria *Rhizobium* genera energía mediante la utilización de As (III) como donador de electrones (J. M. Santini, L.I. Sly, 2000). Arsenato reductasas (*ArsC*) es una proteína

pequeña que puede catalizar la conversión de As (V) a As (III) (C. Richey, P. Chovanec, 2009). Los mecanismos de tolerancia o transformación en algunas bacterias comprenden un operón de *ars* codificado cromosómico o plasmídico con tres o cinco genes. El operón incluye un gen regulador (*ars R*), un gen codificante para una bomba de expulsión transmembranal específica para arsenito (*ars B*) y un gen que codifica para una arsenato reductasa (*arsC*) donde la reducción de As (V) a As (III) es llevada a cabo por este mismo (ji, G., et al 1993) (Aditi V, Sachin P., 2016).

La zona de estudio es el distrito minero Xichú, Guanajuato (Mina La Aurora), que se localiza a 128 Km al noreste de la capital del Estado de Guanajuato, el municipio colinda con los estados de San Luis Potosí al noreste y con Querétaro al este y pertenece a la región hidrológica 26 correspondiente al Alto Río Panuco, subregión; Alto Panuco, Cuenca; Río Santa María y Río Tamuín. Se tiene registrado que la actividad minera comenzó en Xichú desde el siglo XVI, dejando aproximadamente un millón de toneladas de residuo alrededor de la reserva natural Sierra Gorda de Guanajuato. Estos residuos (jales) se encuentran dispuestos a un costado del río Xichú, debido a la cercanía con la población local los expone a una posible contaminación por algún elemento potencialmente toxico (EPT) (Salas, E. 2014), en este caso As. Alrededor del mundo se estima que más de 40 millones de personas están en riesgo de beber agua contaminada con As (Nordstrom, 2002). Por todo lo anterior, este trabajo está enfocado en el aislamiento de cepas microbianas provenientes del Río Xichú, su identificación molecular y la amplificación de genes oxidantes o reductores de As y así contribuir al entendimiento en la movilidad y especiación de As en las agua naturales.

Materiales y Métodos.

Sitio de Estudio. Se colectaron muestras del Río Xichú que se localiza dentro del municipio de Xichú, Gto. Se obtuvieron 11 muestras microbiológicas, 4 de agua (AJ, J, DJ y OA), 4 de sedimento (AJS, SM, EJS y JS) y 3 biofilms (BiofJ, Biofilm EJ y BiofilLaja), (Fig. 1). Para el muestreo de monitoreo de agua (IPICYT, 2016) se utilizaron recipientes de plástico previamente tratados con HNO₃ 10% durante 24 hrs. y lavados con agua destilada.

Para la recolección de las muestras de agua, se introdujo el recipiente plástico dentro del cuerpo de agua hasta su llenado y sellado antes de retirarlo del mismo cuerpo de agua. Para el caso de las muestras de sedimento, se utilizó una espátula metálica previamente esterilizada, y se depositaron en tubos falcon de 50 ml estériles. Por ultimo las muestras de biofilm se recolectaron de la misma manera que las muestras de sedimento.



Fig. 1. Localización de la toma de muestras microbiológicas, Xichú, Gto.

Aislamiento de microorganismos. Se preparó Agar Nutritivo (AN) con distintas concentraciones de Arsenato (arsenato de Sodio) y Arsenito (arsenito de sodio) que fueron de 3.5 mM hasta 20 mM. Las condiciones de incubación para todas las muestras fueron de 37°C tanto en aerobiosis como en anaerobiosis. En el caso de las cepas expuestas en anaerobiosis se utilizó una cámara anaerobia con GasPack. Para la primera inoculación se tomaron directamente de la muestra microbiológica de agua (50, 100 y 200 µl). En el caso de los sedimentos y biofilms se tomó una muestra y se resuspendió en 20 ml de agua estéril para posteriormente tomar entre 50 y 100 µl para su inoculación.

Oxido-Reducción de As por acción microbiana. Para determinar la oxidación o reducción del arsénico se pueden aplicar diversos ensayos colorimétrico con los cuales se puede inferir, por medio de la coloración

presentada, el tipo de mecanismo que utiliza cada uno de los aislados bacterianos para resistir la toxicidad del metal ya sea por medio de la reducción de As (V) por medio de la reacción con KMnO_4 a As (III).

Cinéticas de crecimiento. Para la observación del tiempo de crecimiento de los aislados se emplearán 4 curvas de crecimiento que se describen a continuación.

- Cinética de Crecimiento en CN. Condiciones de incubación: en tubos falcón de 50 ml se agregarán 30 ml de medio CN y se incubará a 37°C a 120 rpm durante 7 días.
- Cinética de Crecimiento en YEM con As(III) 10 mM. Condiciones de incubación: en tubos falcón de 50 ml se agregarán 30 ml de medio YEM adicionado con 10 mM de Arsenito de Sodio y se incubarán a 37°C a 120 rpm durante 8 días.
- Cinética de Crecimiento en YEM con As(V) 10 mM. Condiciones de incubación: en tubos falcón de 50 ml se agregarán 30 ml de medio YEM adicionado con 10 mM de Arsenato de Sodio y se incubarán a 37°C a 120 rpm durante 8 días.
- Cinética de Crecimiento en YEM con As(III) y (V) 10 mM. Condiciones de incubación: en tubos falcón de 50 ml se agregarán 30 ml de medio YEM adicionado con una concentración de 10 mM tanto de As(III) como de As(V) y se incubarán a 37°C a 120 rpm durante 8 días.

Identificación molecular de microorganismos. La extracción del DNA genómico de las bacterias, se realizó en base al protocolo descrito por Murray y Thompson (1980) donde se utilizó la técnica de extracción con bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB)/NaCl. Una vez terminada la extracción se realizó una electroforesis en un gel de agarosa al 1% con bromuro de etidio para checar la calidad y la concentración del DNAg. Seguido de la amplificación del gen Ribosomal 16S por PCR, así como la purificación del producto de la PCR utilizando el kit GE Healthcare, ilustra, GFX PCR DNA y Gel Band Purification, en el cual se siguen los protocolos y sugerencias del proveedor. Los productos de PCR purificados se mandan secuenciar al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) en San Luis Potosí, el cual es operado y respaldado conjuntamente por la División de Biología Molecular y la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT). Y por último se corroboran los datos con el Gen Bank.

Así mismo se realizó la amplificación de los genes *ars* y *aox*, siguiendo la siguiente metodología: de cada una de las cepas bacterianas aisladas se llevó a cabo para detectar la presencia o ausencia de dichos genes que están directamente relacionados con la resistencia a arsénico (As), para ello se realizó la mezcla de PCR con: Agua miliQ, Buffer PCR (10X), MgCl_2 , dNTPs, los Iniciadores *arr* A Forward y *arr* Reverse, para el caso de la arseniato reductasa (*arr* A) y por otro lado los iniciadores *aox* A y *aox* B para el caso de la arsenito oxidasa, DNAg y Taq Polimerasa (Invitrogen). La reacción se llevó a cabo en un Termociclador (LabNet), a una temperatura de alineamiento de 60°C, finalizando con la Fase de Extensión a 72 0C durante 1 minuto. Por último, se aplica un ciclo para una extensión final de 10 min. a 72°C y finalmente se programa una etapa de mantenimiento a 4°C.

Resultados.

Sitio de Estudio. A continuación se muestra el listado de las muestras recolectadas. Tabla 1.

Tabla 1. Muestras recolectadas para aislamiento microbiológico y Nomenclatura

Nota: Agua Antes jales (AJ), Agua Jales (J), Agua Entrada jales (EJ), Agua Después jales (DJ), Agua Ojo de Agua (OA), Sedimento jales (SJ), Sedimento Mina (SM), Sedimento Mina 2 (SM2), Sedimento Entrada jales (SEJ) y *Biofilm* (BioF).

Tipo de Muestra	Cantidad	Ubicación Geográfica	Parámetro	Tratamiento	Nomenclatura
Agua	250 ml	14N 392 952 E2358733N	Ninguno	No	AAJ
Agua	250 ml	14N 392914E 2359028N	Ninguno	No	AJ
Agua	250 ml	14N 392914E 2359028N	Ninguno	No	AEJ
Agua	250 ml	14N 393054E 2359191N	Ninguno	No	ADJ
Agua	250 ml	14N 402757E 2371745N	Ninguno	No	AOA
Sedimento	100 gr	14N 392914E 2359028N	Ninguno	No	SJ
Sedimento	100 gr	14N 392914E 2359028N	Ninguno	No	SM
Sedimento	100 gr	-	Ninguno	No	SM2
Sedimento	100 gr	-	Ninguno	No	SEJ
Biofilm	400 gr	-	Ninguno	No	BioF

Aislamiento de Microorganismos. De las muestras recolectadas (Tabla 1), se aislaron 10 cepas provenientes de las muestras de agua, 5 cepas provenientes de los sedimentos y 1 cepas provenientes de biofilms para un total de 16 cepas aisladas. La mayoría de ellas han resistido hasta 20 mM en medios sólidos y 10 mM en medio líquidos de arsenito y arsenato exceptuando una cepa proveniente de la muestra de agua OA que es estricta anaerobia y solamente ha resistido hasta 10 mM de ambas especies de As.

Oxido- Reducción por acción microbiana. Se observaron 6 cepas provenientes de las muestras de agua capaces de reducir As(V), 1 de sedimentos y 1 de biofilm. Imagen 2.



Imagen 2. Prueba colorimétrica con KMnO_4 para la observación de cepas reductoras de As (V).

Cinéticas de crecimiento. A continuación se presentan solo algunas de las cinéticas de crecimiento representativas de los distintos comportamientos de los aislados. El Grafico 1, le corresponde a la cepa A1, crecida en YEM sin As y con As(V), 10mM; As(III), 10 mM y la mezcla de las dos sales de As a una concentración final entre ambas de 10 mM. La cinética de crecimiento de esta cepa A1 en todas las condiciones de cultivo fue similar, sin que éste se viera afectado por ninguna de las sales de As.

El Grafico 2, corresponde a la cepa B13 crecida en YEM sin As y con As(V), 10mM; As(III), 10 mM y la mezcla de las dos sales de As a una concentración final entre ambas de 10 mM. Las cinética de crecimiento de esta cepa muestran que ésta crece mejor de acuerdo a este orden (donde los símbolos representa, = cinética igual y > mejor crecimiento): As(V) > As (III) = mezcla > Control.

El Grafico 3, corresponde a la cepa S17 crecida en YEM sin As y con As(V), 10mM; As(III), 10 mM y la mezcla de las dos sales de As a una concentración final entre ambas de 10 mM. Las cinéticas de crecimiento de esta cepa muestran que para ésta las condiciones en donde se utilizó As inhibió su crecimiento.

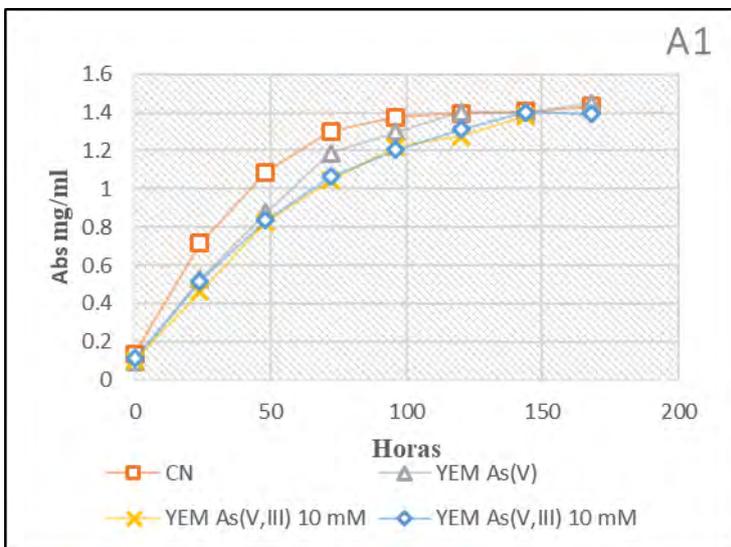


Grafico 1. Cinética de Crecimiento de la cepa S17, en CN sin As y YEM con As.

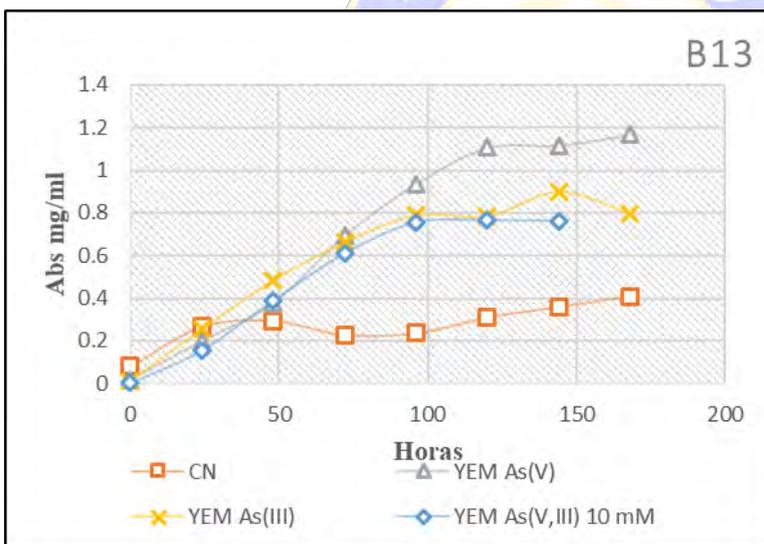


Grafico 2. Cinética de Crecimiento de la cepa A1, en CN sin As y YEM con As .

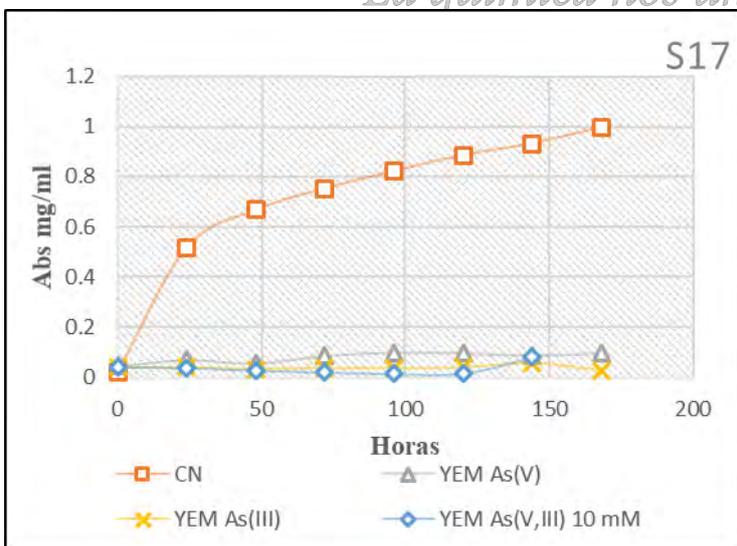


Grafico 3. Cinética de Crecimiento de la cepa B13, en CN sin As y YEM con As .

Identificación molecular de microorganismos. Se lograron identificar 11 de las 16 cepas aisladas, a continuación en la siguiente Tabla (3) se muestran los resultados de la identificación molecular.

Tabla 3. Identificación de las cepas aisladas, resistencia a As y usos.

Clave	Identidad	N. accesión	Género y Especie	Presencia de Genes		Resistencia a As	Aplicaciones
				Arr	Aox		
A1	99%	NR_025730.1	<i>Rhodococcus gordoniae</i>	-	-	Otras especies de <i>rhodococcus fascians</i> se han reportado con alta resistencia a As (III). Operon de resistencia en plásmidos a As <i>R. erythropolis</i> (Ordoñez <i>et al.</i> , 2005). Presencia de genes Aox <i>R. sp</i> (Audrey H. <i>et al.</i> , 2011) No se ha reportado con resistencia a As la especie <i>R. gordoniae</i> .	Gram + Degradación de compuestos aromáticos. También se ha reportado en la degradación de fenol (Vachaspati M. y Rup L. 2014). Especies como <i>R. imtechensis</i> y <i>R. quingshengii</i> se han reportado en degradación de compuestos aromáticos (Glosh <i>et al.</i> , 2005).
A2	98%	NR_125726.1	<i>Jeotgalibacillus soli</i>	-	-	No se ha reportado con resistencia a As la especie <i>Jeotgalibacillus soli</i> .	Gram (+)
S3	100%	MH338001.1	<i>Pseudomonas sp</i>	+	+	<i>Pseudomonas</i> se han reportado como reductoras de As (V) (Sharatpanahi <i>et al.</i> , 1981). La especie <i>P. putida</i> presenta el operon arr cromosómico. La cepa <i>P. sp</i> ya se ha reportado como resistente tanto As(V) como As(III) (Canovas <i>et al.</i> , 2003	Gram (-) Biosorción de de Cr(VI), Cu(II), Cd(II) y Ni(II) de aguas residuales (Hussein <i>et al.</i> , 2004). Degradación de Hidrocarburos (Leite <i>et al.</i> , 2016)
A4	99%	MH191169.1	<i>Exiguobacterium indicum</i>	+	+	La especie <i>E. profundum</i> se ha reportado con la capacidad de bioadsorber As (Saba <i>et al.</i> , 2017). La cepa <i>Exiguobacterium</i> WK6 es capaz de reducir As (V) (Anderson y Cook, 2004).	Gram (+) Anaerobia facultativa La especie <i>Exiguobacterium sp.</i> se reporta con un potencial probiótico para cultivo (Luisa V. y Daniel R, 2017). La cepa 2Sz mostro capacidad para remover pesticidas (Lopez <i>et al.</i> , 2005). Se ha reportado algunas cepas de <i>Exiguobacterium</i> en la reducción de Cr (VI) (Okeke <i>et al.</i> , 2007). Así mismo la especie <i>E. indicum</i> se ha reportado en la reducción de Cr (VI) (Ranjan K. <i>et al.</i> , 2017).
A8	100%	NR_113346.1	<i>Acinetobacter lwoffii</i>	-	+	El género <i>Acinetobacter</i> se ha reportado con resistencia a As (V) y As (III) (Anderson & Cook, 2004; Jackson <i>et al.</i> , 2005). En la cepa <i>A. lwoffii</i> ya se han detectado genes <i>Ars</i> (Midlin <i>et al.</i> , 2016).	Gram (-) Aerobia estricta Miembros del genero <i>Acinetobacter</i> se han reportado en la degradación de hidrocarburos diesel (Alaniz A. <i>et al.</i> , 2017). También presenta resistencia a Cr la cepa <i>A. lwoffii</i> (R. Francisco. <i>et al.</i> , 2002). Esta misma presenta resistencia a Hg, Co, Zn, Cd y Ni (Midlin <i>et al.</i> , 2016). Otros autores la han reportado este género con un amplio rango de usos biotecnológicos. e.g <i>A. calcoaceticus</i> BD4 producción de bioemulsionantes usados

							en diversas industria (Camida, agroquímica, cosmética, farmacéutica) además de la acumulación de biopolímeros (Abdel-El-Haleem, 2003).
A10	99%	NR_116270 .1	<i>Citricoccus sp. Marseille</i>	+	-	Se ha reportado este género resite hasta 120 mM de As (III) (S. Dave et al., 2010).	Gram (+) aerobia La cepa <i>C. alkalitolerans</i> ha sido reportada como un biosorbente en la biorremediación de aguas residuales de curtidurías Cr (VI) (Abhay et al., 2016). La cepa <i>C. lacusdiani</i> se ha reportado en la solubilización de fosfatos inorgánicos y orgánicos insolubles (Zhang et al., 2016). <i>Citricoccus sp. TT3</i> ha sido reportada en la degradación de herbicidas (Xiaooyan Y. et al., 2018).
A11	99%	NR_042263 .1	<i>Microbacterium hydrocarbonoxydans</i>	+	+	El género <i>Microbacterium</i> ya ha sido reportado como hiper tolerante (80 mM) aislada de suelo (Chen S, Shao Z, 2009). Y la cepa <i>M. hydrocarbonoxydans</i> también ya ha sido reportado con una resistencia a As (III) de 30 mM (Bachate et al., 2009)	Gram +, <i>M. hydrocarbonoxydans</i> ha sido reportada en la degradación de petróleo Aerobia (Axel S. et al., 2005). Chen S. y Shao Z. (2009) reportan este género como resistentes a Co, Ni, Cr, Se y Es. Otro estudio hecho por Benmalek Y. et al., (2014) menciona a la especie <i>M. hydrocarbonoxydans</i> como resistente a Cd.
S12	100%	NR_042263 .1	<i>Fictibacillus phosphorivorans</i>	-	+	La cepa <i>F. arsenicus</i> ya ha sido reportada como resistente a As (S. Shivaji. et al., 2005).	Gram (+) anaerobia facultativa. <i>F. phosphorivorans</i> reportada en remoción de fósforo (Stefabie P. et al., 2013).
B13	99%	NR_042263 .1	<i>Microbacterium hydrocarbonoxydans</i>	-	-		Gram +
A14	99%	NR_116483 .1	<i>Microbacterium ginsengiterrae</i>	+	+	El género <i>microbacterium</i> se ha reportado como resistente a As (Bachate et al., 2009) (Chen S, Shao Z, 2009)	Gram (+), heterofilica, estricta aerobia
S17	100%	NR_116698 .1	<i>Lysinibacillus xylanilyticus</i>	+	+	Miembros de este género como <i>L. sphaericus</i> B1-CDA se ha reportado con presencia de genes <i>arsR</i> , <i>B</i> y <i>C</i> (Aminur R. et al., 2015).	Reportado en la degradación de xilano (Chang S. et al., 2010).

Discusión de Resultados.

En los aislados de las muestras de agua se observó mejor crecimiento en arsenito As (III), de acuerdo a la bibliografía consultada estas cepas podrían estar utilizando un mecanismo de desintoxicación mediante la oxidación de arsenito, gracias a la presencia de una enzima heterodimérica (AioxA y AioxB) que cataliza la oxidación de esta especie arsenical (G. L. Anderson, J. Williams, 1992), en donde una vez oxidada la especie es ubicada en el exterior de la membrana celular en su forma As (V) que es menos toxica (Stolz, J.F. et al, 2002), al mismo tiempo ya se han reportado bacterias heterofilias en la oxidación de arsenito; *Agrobacterium albertimagni* y *Alcaligenes sp.* (T. M. Salamassi, K. Venkateswaren, M, 2002). También existe evidencia de la cepa *Rhizobium* que genera energía mediante la utilización de As (III) como donador de electrones (J. M. Santini, L.I. Sly, 2000). En el caso de los aislados de los sedimentos al presentar mayor afinidad por arsenato se podría estar presentando la reducción de As (V) a As (III) mediante una proteína pequeña llamada arsenato reductasa (*ArsC*) (C. Richey, P. Chovanec, 2009). Lo anterior nos puede llevar a la hipótesis dentro de este trabajo donde el rol de los microorganismos juega un papel fundamental en el

ciclo biogeoquímico de As, diversos investigadores ya han reportado la capacidad de bacterias aerobias aisladas de sedimentos donde en su mayoría es llevada a cabo de reducción de As (V) a As (III) (Macur, R.E. *et al*, 2004) (Inskeep, W.P. *et al*, 2002).

Se lograron identificar 11 cepas de las 16 aisladas, para este reporte solo se mencionan algunas, de las cuales se encontró que la cepa (A1) pertenece a la especie *Rhodococcus gordoniae*: Se encuentra dentro del grupo de actinomicetos nocardioformes, y cuya característica principal es la presencia de ácidos micólicos y derivados en su pared celular. (Goodfellow, 2010). Aerobia, Gram (+). Ya se ha descrito la especie *Rhodococcus* sp. en el tratamiento de suelos contaminados con As (Lamyai *et al.*, 2016). *Rhodococcus gordoniae* se ha reportado en la reducción de nitratos a nitritos (Amanda L. *et al.*, 2004). Pero esta especie *R. gordoniae* hasta este trabajo se reporta con resistencia a As. De acuerdo a los resultados donde no se pudieron observar plásmidos en esta cepa y tampoco la presencia de genes *arr* y *aox*. Lo que nos lleva a la hipótesis de que la cepa *R. gordoniae* podría estar solamente bioacumulando las especies de As (V) y (III). Esta misma cepa fue la más potente en cuanto a crecimiento en 20 mM en medio sólido y 10 mM en líquido desde las primeras 24 hrs.

Por su parte las cepas (A11 y B13) han sido identificadas como *Microbacterium hydrocarbonoxydans*, El género *Microbacterium* fue propuesto en 1919 por Orla-Jensen, Gram (+), la cual produce colonias con una pigmentación a menudo amarilla (P. Kampfer 2011). Se trata de una cepa aerobia, presenta crecimiento entre 30 y 37 °C (Axel S. *et al.*, 2005).

Es un género que ya se ha reportado en la resistencia a As, ejemplo, *M. lacticum* que se reporta como tolerante (3000 mg/l) y oxidativa de As (III), mientras que la cepa *M. Oxydans* muestra tolerancia de hasta 40 mM de arsenito de sodio sin presentar ninguna transformación de esta especie de As (Aksornche *et la.*, 2008).

La cepa (S17) se identificó como *Lysinibacillus xylanilyticus*, Gram (+), aerobia, su crecimiento ocurren entre 10 y 40°C (óptimo 30°C) y entre un pH de 5 y 9, sus colonias son de color amarillo oscuro (Chang S. *et al.*, 2010).

Para el caso de este trabajo la cepa *Lysinibacillus xylanilyticus*, presentó crecimiento tanto en As (V) como en As (III) pero fue mínimo a comparación de todas las demás cepas. Así mismo se observaron genes tanto *arrA* y *aox*. La prueba de reducción mediante $KMnO_4$ resultó positiva.

No se ha reportado con resistencia a As hasta este trabajo, a pesar de otras especies del mismo género como *L. sphaericus* y *fusiformis* ya han sido reportadas con presencia de genes *ars* (Aminur R. *et al.*, 2015). Los aislados provenientes de muestras de sedimentos como los son las cepas *Lysinibacillus xylanilyticus* y *Pseudomonas* sp, al comprobarse la presencia de genes *ars* en el caso de estas dos cepas, es un indicador de que esta cepa estaría liberando As (III) a través de la reducción de As (V), como ya se ha descrito en otros trabajos con la cepa *Clostridium* (Ohtsuja *et al.* 2013), influyendo directamente en la movilidad y especiación de As en el río Xichú. Por otra parte algunos aislados presentaron el gen *aox*, como lo es la cepa *Microbacterium hydrocarbonoxydans*, influye directamente en la atenuación de la movilidad de As, ya que en su forma As (V) tiene mayor afinidad por minerales sólidos (Huang *et al.*, 2011c). El As (III) puede ser mantenido en aguas oxigenadas por reducción biológica de As (V), particularmente durante los meses de verano (Lloyd and remland, 2006; Santini and Ward, 2012).

Conclusiones.

-En este trabajo se ha logrado reportar especies bacterianas no antes reportadas como resistentes al As como lo son: *Lysinibacillus xylanilyticus*, *Microbacterium ginsengiterrae*, *Fictibacillus phosphorivorans*, *Citricoccus sp. Marseille*, *Jeotgalibacillus soli* y *Rhodococcus gordoniae*.

-La presencia de genes *ars* y *aox* en los aislados no son un factor que favorece el crecimiento o la proliferación de estos mismos en ambientes contaminados con As. En el caso del gen *aox* implicado en

oxidación de As (III) como se observó en la cepa *Lysinibacillus xylanilyticus*, donde mediante la curva de crecimiento se vio su crecimiento inhibido en presencia As (III) como en As (V).

-La ausencia de genes *ars* y *aox* tampoco es un factor que no permita el crecimiento bacteriano, la cepa *Rhodococcus gordoniae* aislada en este trabajo, no presenta ninguno de estos genes que como ya se ha mencionado confieren resistencia a As. La cepa bioacumula el As y permite su crecimiento ocupando este metaloide en la producción de energía.

-La relevancia del asilamiento de microorganismos provenientes de sitios contaminados, en este caso de estudio el municipio de Xichú, Gto, es un potencial uso en la biorremediación del área impactada con este metaloide. Ya que se ha comprobado que a comparación de los tratamientos químicos y físicos estos podrían llegar a tener un costo más bajo, implementados en sitios marginados, sustentable y por consiguiente ser ecológicamente amigable.

Bibliografía.

A. Hernandez y N. Martínez. 2016. Plan de Muestreo COC#39. Arsenic Distribution in soccer pitches. Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología (IPICYT).

Abdel- El- Haleem, D. 2003. Acinetobacter: Enviromental and Biotechnological Applications. Afr. J. Biotechnol. 2:71-74.

Alaniz-Andrade, A. L., Letechipía de León, C., Ramírez-Santoyo, R. M., Guzmán-Moreno, J., & Vidales-Rodríguez, L. E. (2017). Arsenic tolerance in bacterial cultures isolated from metal contaminated soil. Acta Universitaria, 27(3), 9-18. doi: 10.15174/au.2017.1189.

Aminur Rahman, Noor Nahar, Neelu N. Nawani, Jana Jass, Sibdas Ghosh, Bjorn Olsson y Abul Mandal. 2015. Comparative genome analysis of *Lysinibacillus* B1-CDA, a bacterium that accumulates arsenics. SceinceDirect. Elsevier.

Anderson CR, Cook GM (2004) Isolation and characterization of arsenate-reducing bacteria from arsenic-contaminated sites in New Zealand. Curr Microbiol 48:341–347.

Audrey H-S., Audrey C. Céline B. David H. Christophe P. Elham A. Didier M. Fabienne S. Philippe N. Pascale B. y Florence A-P. 2011) Unsuspected Diversity of Arsenite-Oxidizing Bacteria as Revealed by Widespread Distribution of the *aoxB* Gene in Prokaryotes. American Society for Microbiology. Applied and Environmental Microbiology, p. 4685-4692.

Benmalek Y. Benayad T. Madour L. Hacene H. Fardeau M. 2014. Study on Cadmium Resistant-Bacteria Isolated from Hospital Wastewaters. Advances in Bioscience and Biotechnology, 5, 718-726.

C. Richey, P. Chovanec, S.E. Hoefft, R.S. Oremland, P. Basu, J.F. Stolz., Respiratory arsenate reductase as a bidirectional enzyme, Biochem. Biophys. Res. Commun. 382 (2009) 298-302.

Canovas, D., Cases, I., y de Lorenzo, V. (2003) Heavy metal tolerance and metal homeostasis in *Pseudomonas putida* as revealed by complete genome analysis. Environ Microbiol 5: 1242-1256.

Canovas, D., Cases, I., y de Lorenzo, V. (2003) Heavy metal tolerance and metal homeostasis in *Pseudomonas putida* as revealed by complete genome analysis. Environ Microbiol 5: 1242-1256.

Chang Soo Lee, Yong-Taek Jung, Sooyeon Park, Tae-Kwang Oh and Jung-Hoon Yoon. 2010. *Lysinibacillus xylanilyticus* sp. nov., a xylandegrading bacterium isolated from forest humus. International Journal of Systematic and Evolutionaty Microbiology. 60,281-286.

Characterization of Roseomonas and Nocardioides spp. For arsenic transformation. J. of Hazardous Material. Elsevier, (2016).

Chen S, Shao Z. Isolation and diversity analysis of arsenite-resistant bacteria in communities enriched from deep--sea sediments of the Southwest Indian Ocean Ridge. Extremophiles. 2009;13:39–48.

Ehrlich, H.L. Bacterial oxidation of As (III) compounds. Enviromental Chemistry of Arsenic, Marcel Dekker, New York. Pp. 313-327.2002.

G. L. Anderson, J. Williams, R. Hille. The purification and characterization of arsenite oxidase from *Alcaligenes faecalis*, a molybdenum-containing hydroxylase. *J. Biol. Chem.* 267 (1992) 23674-23682.

Ghosh, D. Paul, D. Prakash, S. Mayilraj, R.K. Jain, *Rhodococcus imtechensis* sp. nov., a nitrophenol-degrading actinomycete, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 56 (2005) 1965-1969.

Hu Z, Gao S (2008) Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem Geol* 253:205- 221.

Hussein, H. Ibrahim, S F. Kandeel, K. y Moawad, H. (2004). Biosorption of heavy metals from waste water using *Pseudomonas* sp. *Electronic Journal of Biotechnology* 7, 30-37.

Inskeep W.P., Mcdermott, T.R., Fendorf, S. Arsenic (V) / (III) cycling in soils and natural waters: Chemical and microbiological processes. *Environmental Chemistry of Arsenic*, W.T. Frankenberger Jr., Ed Dekker, New York, pp 183-215. 2002.

J.M. Santini, L.I. Sly, R.D. Schnagl. J.M. Macy. A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine: phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies, *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (2000) 92-97.

Jen how huang. (2014). Impact of microorganisms on Arsenic biogeochemistry, *Water Air Soil Pollut* 225:1848.

Ji, G., Silver, S., Garber, E.A.E., Ohtake, H., Cervantes, C., Corbisier, P. *Biohydrometallurgical Techniques*, A.E. Torma, M.L. Apel, and C.L. Brierly (Ed.), The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 529. 1993.

Leite, G. G. F., Figueirôa, J. V., Almeida, T. C. M., Valôes, J. L., Marques, W. F., Duarte, M. D. D. C., & GorchachLira, K. (2016). Production of rhamnolipids and diesel oil degradation by bacteria isolated from soil contaminated by petroleum. *Biotechnology Progress*, 32(2), 262-270.

Litter, M. I., Armienta, M. A., & Fariás, S. S. (2009). *Iberoarsen. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.

Lopez L, Pozo C, Rodelas B, Calvo C, Juarez B, Martinez-Toledo MV, Gonzalez-Lopez J (2005) Identification of bacteria isolated from an oligotrophic lake with pesticide removal capacities. *Ecotoxicology* 14:299-312.

Luisa V. Daniel E. R. 2017. *Enterococcus, Myroides y Exiguobacterium*: Genero bacterianos con potencial probiótico para el cultivo de tilapia nilótica. *Acta Biológica Colombiana*. Vol. 22 no. 3.

Mindlin S, Petrenko A, Kurakov A, Beletsky A, Mardanov A, Petrova M (2016) Resistance of permafrost and modern *Acinetobacter lwoffii* strains to heavy metals and arsenic revealed by genome analysis. *BioMed Res. Int.* Article ID 3970831.

Nordstrom, D. K. (2002). Public health - Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296(5576), 2143-2145

Nriagu, J.O. *Arsenic in the Environment*. Parts I & II. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1994.

Okeke BC, Laymon J, Oji C, Crenshaw S (2007) Rapid bioreduction of hexavalent chromium in water by *Exiguobacterium* sp. GS1. In: ASM general 107th meeting, ASM Press, Toronto, ON, Canada, pp Q-199.

Ordenez E, Letek M, Valbuena N, Gil Ja, Mateos LM. 2005. Analysis of genes involved in arsenic resistance in *Corynebacterium glutamicum* ATCC 13032. *Appl Environ Microbiol* 71:6206-6215.

P.C. Abhay, P. Rawar y Singh D.P. 2016. Isolation of Alkaliphilic Bacterium *Citrococcus alkalitolerans* CSB1 : An Efficient Biosorbent for Bioremediation of Tannery Waste Water.

R. Francisco, M. C. Alpoim, and P. V. Morais, "Diversity of chromium-resistant and -reducing bacteria in a chromium-contaminated activated sludge," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 92, no. 5, pp. 837-843, 2002.

R.E. Macur, C.R. Jackson, L.M. Botero, T.R. Mcdermott, W.P. Inskeep, Bacterial population associated with the oxidation and reduction of arsenic an unsaturated soil. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 104-111.

Ranjan K. Pankaj K. P., Hrudayanath T., y Chitta R. P. 2017. Bioreduction of hexavalent chromium by *Exiguobacterium indicum* strain MW1 isolated from marine water of Paradip Port, Odisha, India. *Journal Chemistry and Ecology*. Vol. 33.

S. Dave, D. Tipre y K. Gupta. 2010. Diversity of arsenite-resistant cocci isolated from Hutti Gold Mine and bioreactor sample. Department of Microbiology, School of Sciences, Gujarat University, Ahmedabad 380 009, India. ResearchGate.

S. Shivaji, K. Suresh, Preeti Chaturvedi, Smita Dube, y S. Sengupta. 2005. *Bacillus arsenicus* sp. nov., an arsenic-resistant bacterium isolated from a siderite concretion in West Bengal, India. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55, 1123-1127. Bachate S P, Cavalca L, Andreoni V. 2009. Arsenic-resistant bacteria isolated from agricultural soils of Bangladesh and characterization of arsenate-reducing strains. *J Appl Microbiol*. 107: 145-156.

Saba, R. Andreasen. Y. Li, Y. Rehman, M. Ahmed, R.L. Meyer y A. N. Sabri. 2017. Prospective role of indigenous *Exiguobacterium profundum* PT2 in arsenic biotransformation and biosorption by planktonic cultures and biofilms. *Journal of Applied Microbiology*.

Shariatpanahi, M., Anderson, A.C., Abdelghani, A.A., Englande, A.J., Hughes, J., y Wilkinson, R.F. (1981) Biotransformation of the pesticide sodium arsenate. *J Environ Sci Health B* 16: 35-47.

Simeonova, D.D., D. Lievremont, F. Lagrade, D.A. Muller, V.I. Groudeva y M.C Lett, (2004). Microplate screening assay for the detection of arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria. *FEMS Microbiol Letters*. 237(2): 249-53.

Smedley, P. L. Kinniburgh, D. G. A Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemical*. 17: 517-568. 2002.

Stefanie P. Glaeser, Wolfgang Dott, Hans-Jürgen Busse y Peter Kämpfer. 2013. *Fictibacillus phosphorivorans* gen. nov., sp. nov. and proposal to reclassify *Bacillus arsenicus*, *Bacillus barbaricus*, *Bacillus macauensis*, *Bacillus nanhaiensis*, *Bacillus rigui*, *Bacillus solisalsi* and *Bacillus gelatini* in the genus *Fictibacillus*.

Stolz, J.F., Basu, P., Oremland, R.S. Microbial transformation of elements: The case of arsenic and selenium: *International Microbiology*, v. 5, p. 201 - 207. 2002.

T. M. Salmassi, K. Venkateswaren, M. Satomi, D. K. Newman, J.G. Hernig. Oxidation of arsenite by *Agrobacterium albertimagi* AOL15 sp. Nov. isolated from hot creek, California. *Geomicrobiol. J.* 19(2002) 53-66.

Tomczyk - Zak, K., Kaczanowski, S., Drewniak, L., Domocho, L., Skłodowska, A., & Zielenkiewicz, U. (2013) Bacterial diversity and arsenic mobilization in rock biofilm from an ancient gold and arsenic mine. *Science of the Total Environment*, 461-462, 330-340.

V. Campos, C. Valenzuela, M. Alcorta, G. Escalante y M. Moncada. Aislamiento de Bacterias Resistentes a Arsenico desde Muestras de rocas Volcanicas de la Quebrada Camarones, región Parinacota, Chile. *Gayana* 71(2): 150-155, (2007).

Vachaspati Mishra y Rup Lal. 2014. Enhanced Degradation of Phenol by a New Species of Rhodococcus: *R. gordoniae* through ortho-pathway. *International Journal of Basic and Applied Biology*. 2349-5839 Volume 1. Number 1 (2014) pp. 23-26.

Xiaoyang Yang, Huanyu Wei, Changxiong Zhu, Bing Geng. 2018. Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. Strain TT3. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. EISERVIER. 144-150.

Zhang, B.H., Salam, N., Cheng, J., Xiao, M., Li, H.Q., Yang, J.Y., Zha, D.M., Li, W.J., 2016. *Citricoccus lacusdiani* sp. nov., an actinobacterium promoting Microcystis growth with limited soluble phosphorus. *Antonie Van Leeuwenhoek* 109 (11), 1457-1465.

Determinación de Plomo en Lápices Labiales por el Método de Espectrofotometría de A.A por Flama

Alejandra Castro Lino, Guadalupe López Olivares, Lidia Meléndez Balbuena, Ismael Soto López, Rafael Muñoz Bedolla, **Angela Ixama Sánchez Robles**

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de ciencias Químicas, Av. San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, C.P.72570 Edificio 105 H Ciudad Universitaria. Puebla, Pue. **alcastro1228@yahoo.com.mx**

Este trabajo tiene como finalidad Conocer los niveles de Pb y Cd presentes en lápices labiales de diferentes marcas comerciales y compararlos con los rangos permitidos por la NOM-118-SSA1-1994.

Ya que los lápices labiales son clasificados como cosméticos decorativos, y están en continua renovación, de acuerdo con la tendencia de la moda y la temporada, siendo usado en todos los estratos sociales.

Por el Método de Espectrofotometría de A.A por Flama, ya que el plomo puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio por el tracto gastrointestinal y causar daños a la salud humana.

Introducción

La barra de labios es uno de los elementos del maquillaje femenino más populares y eficaces para mejorar la apariencia, está hecho de cientos de compuestos químicos, pero a grandes rasgos los tres componentes básicos son ceras, aceites y pigmentos, la mezcla aplicada sobre los labios forma una excelente película brillante, coloreada y de suave textura. Los pigmentos que se usan varían según el color que se quiera obtener, para lograr el color rojo se pueden usar diversos pigmentos, entre los de origen animal el más apreciado es el ácido carmínico, que proviene de unos insectos, las cochinillas del cactus, también se usa eosina, que cambia de color al aplicarse y da lugar a un rojo intenso, esto sucede en el momento de la aplicación porque se enlaza con las proteínas de la piel.[1] El labio o bermellón, está constituido por fibras musculares estriadas y tejido conectivo fibroelástico; la zona de limbo labial (zona de transición entre la piel y la mucosa) se halla recubierta por un tipo de epitelio con una tonalidad rojiza. Este epitelio, recubre el borde libre del labio, y consta de una capa de células muertas con alto contenido en eleidina (sustancia oleosa formada por lipoproteínas), responsable de su transparencia. Debido a su sensibilidad, los lápices labiales deben ser inocuos, ya que, si tienen excipientes o ingredientes nocivos, pueden desarrollar desde simples pigmentaciones hasta alteraciones patológicas locales y sistémicas. [2]

Es por ello que el uso de productos destinados al consumo humano entre los cuales están los cosméticos ha llevado a que se realicen estudios cuyo objeto se enmarca en garantizar su calidad, es por ello que los lápices labiales por ser de uso diario entre las mujeres no deben presentar riesgo, ni poner en peligro la salud de los consumidores.

El plomo puede ser inhalado y absorbido a través del sistema respiratorio o ingerido y absorbido por el tracto gastrointestinal; la absorción percutánea del plomo inorgánico es mínima, pero el orgánico sí se absorbe bien por esta vía. Una vez absorbido se une a los eritrocitos en un 90% y presenta modelo farmacocinético tricompartmental, en el compartimento central se halla el 2% del contenido total, con un tiempo de vida media de 5 semanas, en el segundo compartimento (tejidos blandos) se concentra el 8%, con un tiempo de vida media de 6-8 semanas y en el tercer compartimento (huesos) se concentra el 90%, con tiempo de vida media de 10 a 28 años. La eliminación del plomo ingerido se realiza fundamentalmente por las heces, y por la orina (75%). Cuando es absorbido por otras vías; faneras (cabello, uñas y sudor) se elimina el 8%. Se elimina por la leche y la saliva, por lo que puede llegar a pigmentar el borde marginal de las encías. [3]

Antecedentes

La prohibición de utilizar plomo en productos que tienen contacto directo con el organismo humano data de mucho tiempo atrás. Sin embargo, la industria cosmética continúa empleándolo en la producción de

lápices labiales. Si bien numerosos organismos advirtieron sobre esta situación, los intereses económicos desestiman acciones futuras mientras tanto, millones de mujeres utilizan los labiales desconociendo los peligros que traen para su salud. Conociendo esta realidad que viven millones de mujeres en todo el mundo, una organización norteamericana llevó a cabo una operación llamada “Campaña para cosméticos seguros (Campaign for safe cosmetics)”. En el informe publicado detallan los resultados de su investigación sobre lápices labiales: más de la mitad contienen trazas de plomo. El estudio, llevado a cabo en 2007, señala que un 61 por ciento de los labiales tenían niveles de entre 0,3 y 0,65 partes por millón (ppm) de plomo. [4]

La FDA estableció, en el 2016, un nivel máximo de plomo de 10 partes por millón (ppm) en cosméticos como lápices labiales, brillos labiales, sombras de ojos, coloretes y lociones para el cuerpo.

A si también la organización EWG encontró químicos tóxicos en fórmulas de maquillaje, como, por ejemplo, el Methylisothiazolinone se encuentra presente en 118 productos analizados, y se encuentra prohibido en Europa parcialmente por el Comité Científico de la Comisión Europea sobre la seguridad del consumidor. Sin embargo, en los EE. UU la FDA permite que las empresas de cosméticos lo utilicen como aditivo en pequeñas dosis, pero con supervisión limitada. [5]

La espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés Atomic Absorption Spectroscopy), es una técnica extremadamente sensible, y específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento.

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes. La EAA en flama es a la fecha la técnica más utilizada para determinar elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tiene grandes convenientes y es de costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar tal técnica a una gran variedad de muestras. Acoplado un instrumento de Absorción Atómica a un horno de Grafito y a un generador de hidruros se alcanzan límites de detección hasta de ppb, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, cosméticos, etc. [5]

Metodología: Se recolectaron 16 piezas de lápiz labial de marcas diferentes y se tomó 1 gr de muestra de cada una de los lápices labiales recolectados respectivamente, posteriormente se colocó en una capsula de porcelana, poniendo en la mufla a las muestras por un tiempo de 2 horas a 450°C. Posteriormente a cada una de las muestras se les fue agregando 20 ml de HCl 2N y 10 ml de HNO₃ 2N calentándose por un tiempo de 10 minutos y finalmente se lleva a aforo a 50 ml con una solución de HCl 0.5N, preparada con agua desionizada, se filtra la muestra y terminado este proceso se lleva a cabo la lectura de las muestras en el espectrofotómetro de flama de Absorción Atómica cuyo modelo es Aanalyst 100.

Resultados:

En el presente trabajo de investigación se reporta la cantidad de Pb de las 16 muestras de labiales comerciales mediante la metodología de Absorción Atómica utilizada para la cuantificación de Pb como se muestra en la siguiente tabla (Límites de referencia NOM-118-SSA1-1994 es de 10 mg/Kg para plomo

Muestras	Pb (mg/Kg)	Color
1	7.5	Rosa
2	5.61	Naranja
3	7.65	Naranja
4	6.70	Rojo
5	6.63	Café
6	8.08	Blanco
7	8.67	Rosa
8	10.20	Café
9	8.74	Rosa
10	11.00	Naranja
11	10.71	Café
12	10.00	Rosa
13	10.61	Naranja
14	12.24	Café
15	12.25	Café
16	12.24	Rojo



En la figura se muestran los resultados obtenidos del análisis de las muestras de los lápices labiales y se puede observar que para las muestras 10 y 11 solo rebasa el límite ligeramente mientras que para las muestras 14 15 y 16 se observa que el límite de plomo es rebasado, por el límite permitido por la norma

Resultados

Los resultados obtenidos en el presente trabajo ponen de manifiesto que el elemento plomo está presente en algunas de las 16 marcas diferentes de los lápices labiales que se analizaron. De los cuales el 43.7% presentó niveles de plomo por arriba de los límites permitidos por la norma oficial mexicana NOM-118-SSA1-1994 es de 10 mg/Kg para plomo

Estos valores pueden considerarse razonablemente como carcinógenos humanos, debido a que son productos de uso diario pero la administración de Alimentos y Drogas (FDA) evaluó sobre los posibles daños del plomo en los lápices labiales, determinando que no existe motivo de preocupación debido a que el lápiz labial es para uso local y se ingiere solo por accidente y en cantidades pequeñas. [6] Por lo que amerita hacer un estudio con un número mayor de muestras y a la vez involucrar a todas las marcas posibles, y realizar exámenes de plomo en las mujeres que usan diariamente, este tipo de cosmético. En conclusión, el contenido de plomo, en las muestras estudiadas, se encuentra por encima de los valores permitidos por la norma, pero se pudo observar que solo se encuentran en colores que van de los rojos a los cafés.

Referencias

[1] <http://www.rtve.es/noticias/20141026/esta-hecho-pintalabios/1036120.shtml>
 [2] Ángel Alvarado Y., et al. Determinación de plomo en lápices labiales de diferentes marcas comercializados en Lima, versión impresa ISSN 1727-558X, Horiz. Med. vol.14 no.2 Lima abr./jun. 2014
 [3] Melinda M. Valdivia Infantas, Intoxicación por plomo Revista Soc. Per. Ped.Inter.18(1)2005
 [4] <http://www.revistasaludalternativa.com/plomo-en-lapices-labiales-riesgos-maquillados-para-la-salud/>
 [5] <https://www.catorce6.com/actualidad-ambiental/bienestar/14679-hasta-metales-pesados-en-cosmeticos-y-productos-de-belleza>
 [6] Hepp N, Mindak W, Cheng J. Determination of total lead in lipstick: Development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma–mass spectrometric method J Cosmet Sci 2009;60:405–414

Aplicación de ozonación para eliminar dimetil ftalato en suelo

Jaime Dueñas Moreno^{1*}, Julia Liliana Rodríguez S.¹, Tatiana Poznyak¹, Jasiel Ruiz Desales¹, Ricardo Santillán Pérez²

¹ Lab. Ing. Química Ambiental, SEPI-ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 Ciudad de México. México. *e-mail: jaimedm89@gmail.com

² Lab. Polímeros, ESQIE del Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 Ciudad de México. México.

Resumen

El dimetil ftalato (DMF) es uno de los éster ftalatos más empleados en procesos industriales debido a su efecto plastificante. En suelos, aguas y aire ha sido detectado el DMF que ejerce efectos negativos sobre la salud de seres vivos y daños a ecosistemas. En el estudio se aplicó ozonación convencional para el tratamiento de arena contaminada (como suelo modelo) con DMF (10 mg de DMF en 20 g de arena). Las muestras fueron ozonadas con una concentración de ozono en el gas de 30 mg/L en el intervalo de 1-10 horas. El perfil de degradación del dimetil ftalato fue identificado mediante HPLC. Obteniéndose que el 97% de degradación fue obtenida en 10 h, pudiendo estar influenciado por un efecto de semi-permeabilidad, debido a la plasticidad del DMF.

Introducción

El dimetil ftalato (DMF) forma parte de la familia de los ácidos de éster ftalato, además es el más empleado en diferentes tipos de industrias como agente plastificante ascendiendo su uso a más de 8 millones de ton/año (1). Generalmente la presencia del DMF en ciertos plásticos rígidos permite incrementar la flexibilidad. Sin embargo, el DMF no es polimerizado dentro de la matriz plástica, por lo que puede desprenderse con el tiempo y emigrar al ambiente y ocurrir la exposición a seres humanos (2).

El DMF ha sido declarado como una sustancia peligrosa por la EPA, debido a los efectos negativos que provoca en los seres vivos y los ecosistemas. Además, ha sido reportado como un compuesto con propiedades de origen mutagénico y cancerígeno, provocando efectos adversos sobre la reproducción de los seres vivos. Por lo que, la eliminación del DMF es necesaria para evitar consecuencias graves en el medio ambiente.

La contaminación de DMF está presente en casi todas las partes del mundo, por lo que se ha detectado en suelos, sedimentos y lodos de plantas de tratamientos de aguas residuales municipales e industriales. Diversas investigaciones han prestado atención en la contaminación de suelos agrícolas cultivables reportándose concentraciones del DMF en el intervalo de 2-680 mg DMF/kg suelo (1). Hasta la actualidad se han realizado pocas investigaciones sobre el tratamiento de suelos contaminados con el DMF, sin existir una propuesta concreta de tratamiento. Los sistemas de tratamientos existentes para aguas residuales, en las que se emplean procesos biológicos para la degradación de DMF. Estos sistemas de tratamientos biológicos son poco viables por los elevados tiempos de retención que varían de 48 horas a 365 días en dependencia de la concentración del DMF (3,4,5). Ante esta disyuntiva pueden ser aplicados procesos químicos como la ozonación.

La ozonación convencional consiste en la aplicación del ozono molecular para la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos. El ozono es uno de los oxidantes con un mayor potencial de oxidación de (2.07 eV), por lo que la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos a moléculas simples con mayor grado de biodegradabilidad es factible. El tiempo de degradación de un compuesto por ozonación convencional está en función de su estructura química, la concentración y en el medio en que se encuentre, debido a que las reacciones con ozono molecular son selectivas.

El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia de degradación del dimetil ftalato en arena, a partir de la aplicación de ozonación convencional, para la remediación del suelo.

Materiales y Métodos

Contaminación de la arena

La arena empleada para los estudios fue lavada con agua destilada 5 veces para disolver el contenido de sales que contenía y eliminar todo material particulado fino. Posteriormente se calcino a 550 °C, durante 5 h, con el objetivo de eliminar el contenido de materia orgánica. La arena tratada (20 mg) se contaminó con 10 mg de dimetil ftalato disuelto en 10 mL de acetona. Posteriormente la acetona se eliminó por un flujo de N₂.

Caracterización de la arena

La arena fue caracterizada antes y después del proceso de calcinación. Se consideraron normas ASTM D 854 y ASTM D 422a, para determinar la densidad, permeabilidad, porosidad, humedad, pH y conductividad.

Proceso de ozonación

La ozonación se llevó a cabo en un reactor de vidrio cilíndrico con capacidad de 112 g el cual consta de una placa de vidrio sinterizado que sirve como soporte de la arena y difusor del ozono al medio de reacción (arena). El ozono, se obtuvo en un generador de ozono tipo descarga corona a partir de oxígeno puro. La concentración de ozono en el gas fue de 30 mg/L y el flujo de 0.5 L/min.

Tratamiento de muestras y técnicas analíticas

Una vez ozonada las muestras de arena contaminada, se realizó la extracción con la técnica de Soxhlet empleado como solvente el metanol. Posteriormente, se realizó un seguimiento de la descomposición de DMF mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, Flexar Perkin Elmer). Empleando una columna C-18, siendo la fase móvil ACN:H₂O 40:60, con flujo de 0.8 mL/min y 30 µL de volumen de muestra.

Resultados y discusión

Caracterización de la arena empleada

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la arena antes y después del tratamiento térmico. Cuando la arena es calcinada hay una disminución de la conductividad eléctrica de 0.24 µS/cm y el pH en 0.19 unidades. Esto puede estar asociada a la disolución de sales durante el proceso de lavado de la arena previo al tratamiento térmico. La densidad permaneció prácticamente invariables con el proceso de calcinación. La permeabilidad es una medida de la capacidad de que presenta la arena para permitir el paso a un flujo másico a través de una cama de arena. Este factor depende en gran medida de la porosidad, por lo que un aumento de la misma provoca un aumento de la permeabilidad (0.02 cm/seg); mejorando el paso del flujo de gas a través de la cama de arena. La porosidad incremento (0.37%) lo que favorece el área superficial, mientras que la humedad es reducida de 0.0071%.

Tabla 1. Caracterización de la arena antes y después del tratamiento térmico

Características	Arena	
	Sin calcinar	Con tratamiento térmico
Densidad (kg/m ³)	2 638± 16.59	2 620±34.6
Permeabilidad (cm/seg)	0.053±0.001	0.073±0.004
Porosidad (%)	5.89±0.08	6.26±0.05
Humedad (%)	0.01±0.001	0.0029±0.003
pH	7.01±0.01	6.82±0.01
Conductividad (µS)	0.72 ± 0.01	0.48 ± 0.01

Eliminación del DMF por ozonación convencional

En la figura 1 se muestran el perfil de degradación de dimetil ftalato en función del tiempo de ozonación.

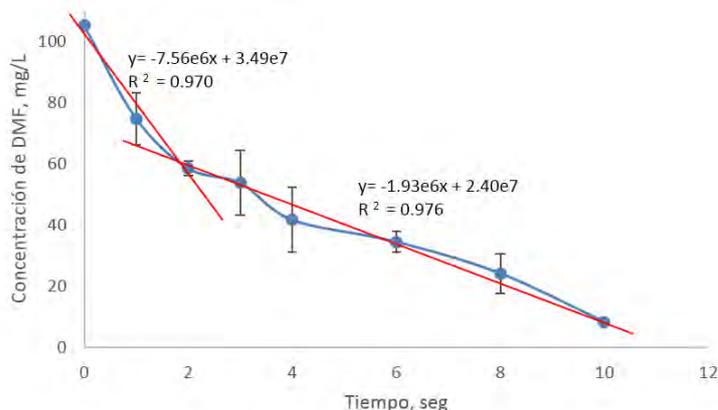


Figura 1. Perfil de degradación del dimetil ftalato por ozonación convencional;

El perfil de eliminación del DMF por ozonación convencional muestra 2 regiones importantes. La primera (régimen cinético) se encuentra entre los intervalos de tiempo de 0 a 2 horas donde el ozono presenta una velocidad de descomposición del DMF rápida. La segunda región (régimen difusión), se presenta a partir de 2 horas de ozonación. En esta región se observa una velocidad de descomposición más lenta. Esto puede deberse a la formación de capas semi-permeables del DMF, haciendo más complicado su degradación. El ozono en esta región no solo elimina el DMF, sino los subproductos formados durante la ozonación. La degradación del DMF en los intervalos de tiempos 2-3 horas y 4-6 horas es casi similar de 56.2% y 36.6% respectivamente. En las 10 horas de tratamiento de la arena contaminada con DMF, se logra un porcentaje de degradación del DMF del 97%.

Conclusiones

Por ozonación convencional es posible degradar el dimetil ftalato hasta un 97% durante 10 horas de tratamiento. A partir de las dos horas de tratamiento con ozono, la velocidad de degradación del DMF disminuye. Esto se debe a que en este intervalo de tiempo la etapa limitante es la difusión ozono a través de las capas semi-permeables del DMF, formadas en la etapa de la contaminación de arena.

Referencias Bibliográficas

Gao, D. W., & Wen, Z. D. (2016). Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 541, 986-1001.

He, H., Liu, Y., Wu, D., Guan, X., & Zhang, Y. (2017). Ozonation of dimethyl phthalate catalyzed by highly active CuxO-Fe3O4 nanoparticles prepared with zero-valent iron as the innovative precursor. *Environmental pollution*, 227, 73-82.

Balabanič, D., & Krivograd Klemenčič, A. (2011). Presence of phthalates, bisphenol A, and nonylphenol in paper mill wastewaters in Slovenia and efficiency of aerobic and combined aerobic-anaerobic biological wastewater treatment plants for their removal. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20(1), 86-92.

Boonnorat, J., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., & Yamamoto, K. (2014). Removals of phenolic compounds and phthalic acid esters in landfill leachate by microbial sludge of two-stage membrane bioreactor. *Journal of hazardous materials*, 277, 93-101.

Chang, C. C., Chiu, C. Y., Chang, C. Y., Chang, C. F., Chen, Y. H., Ji, D. R., ... & Chiang, P. C. (2009). Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 287-293.

Metales pesados y su relación con las propiedades fisicoquímicas en sedimentos superficiales de la presa de Atlangatepec.

Cuahutle-Gómez, A. C.¹, Calvario-Rivera, C. I.^{1, 3}, Soto-Mora, E. S.¹, García-Gallegos, E.¹, Flores-Ramírez, R.^{2, 3}, Carrizales-Yañez, L.² y López-Acosta, I.⁴.

¹Centro de Investigación en Genética y Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Autopista Tlaxcala-San Martín Texmelucan, Km 10.5, Ixtacuixtla, Tlax. C.P. 90120.

²Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona No. 550, Col. Lomas Segunda Sección, San Luis Potosí, S.L.P., México. C.P. 78210.

³Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, Cd. Mex., C.P. 03940.

⁴Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona No. 550, Col. Lomas Segunda Sección, San Luis Potosí, S.L.P., México. C.P. 78210.

cuahutle.ana@gmail.com

Resumen

La presa de Atlangatepec es un sitio Ramsar y el principal cuerpo de agua de Tlaxcala, los principales usos que se le da son riego agrícola, cría y pesca de carpa (*Cyprinus carpio*) y consumo humano; por lo que es necesario evaluar los metales pesados (MP) del sedimento ya que es el principal almacén de éstos y donde la carpa realiza su alimentación. Se tomaron 11 muestras y se analizaron cuatro parámetros fisicoquímicos (FQ) y seis MP (Cd, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn). Los valores obtenidos de los MP no rebasan los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por la *Canadian Water Quality Guidelines*; (CWQG) a excepción de del Cd, con el 36% de las muestras por arriba del LMP. Los índices de geoacumulación, indican un alto grado de contaminación de los sedimentos. Los valores relativamente altos en sedimentos se pueden atribuir a la formación de hidróxidos y a su precipitación.

Palabras clave: calidad, contaminación, sedimentos.

Introducción

Los sistemas acuáticos juegan un papel importante ya que regulan el clima, controlan las inundaciones y preservan la flora y fauna de un sitio; sin embargo, su creciente contaminación por las diversas actividades antrópicas ha causado serios problemas en el ecosistema. Entre los principales contaminantes de un sistema léntico se encuentran los MP, los cuales ingresan al agua por la erosión de rocas, escorrentía, polvo del aire y descargas municipales e industriales que finalmente se depositan en los sedimentos [1,2]. Los sedimentos son una mezcla heterogénea de diversas partículas, influenciada principalmente por la composición del agua, entre las que se encuentran: materia orgánica (MO), bacterias, virus, metales y xenobióticos (fertilizantes, herbicidas, pesticidas), por lo que su análisis deriva en información ambiental y geoquímica sobre la contaminación de un ecosistema. De esta forma los sedimentos se convierten en un importante reservorio de contaminantes, lo que afecta el agua y a los organismos acuáticos [2, 3, 4].

En la actualidad el estudio de los MP en sedimentos ha generado un gran interés debido a su alta toxicidad, persistencia, acumulación y biomagnificación, ya que generan efectos negativos en la calidad del agua, en la salud de organismos acuáticos y de los humanos; estas características están influenciadas principalmente por las propiedades FQ de los sedimentos, como el pH, potencial redox, tamaño de partículas, MO e hidróxidos de hierro y manganeso [5, 6]. Por lo que objetivo de este estudio consistió en evaluar las propiedades FQ del sedimento pH, conductividad eléctrica (CE), MO y textura, con la finalidad de establecer una relación con las concentraciones de Cd, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn en los mismos.

Metodología

El estudio se realizó en la presa de Atlangatepec la cual cuenta con una superficie de 1200 ha y una capacidad de 54.4 millones de m³; además, representa el mayor reservorio de agua del estado de Tlaxcala y se localiza a 2486.87 msnm, con coordenadas 19° 33' 39'' N y 98° 10' 49'' W (figura 1).

Se recolectaron 11 muestras de sedimentos en la periferia de la presa en diciembre de 2016. Se tomaron en



Figura 3. Localización de la presa y de los sitios de muestreo.

cuenta las entradas de canales y escorrentía, así como las salidas de agua de la presa. El muestreo se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta por Herrera *et al.* (2013), posteriormente los sedimentos se colocaron en envases de polietileno etiquetados para su traslado al laboratorio. Una vez secos, se tamizaron con una malla de poro de 2 mm para el análisis de pH con el método electrométrico; textura con el hidrómetro de Bouyoucos; conductividad eléctrica (CE) y materia orgánica (MO) por el método de Wlackley-Black.

Para el caso del análisis de metales pesados (Cd, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn) los sedimentos se tamizaron en una malla de 0.212 mm para su posterior digestión ácida en un horno de microondas (MarsX, CEM, E.U.A.), bajo el siguiente protocolo: se pesaron 300 mg de sedimento y se le adicionaron 5 mL de HNO₃ concentrado, se empleó una rampa de calentamiento de 10 minutos hasta llegar a 160°C y una presión de 200 PSI de acuerdo al método 3050b de la EPA; posteriormente las muestras se aforaron a 50 mL para su lectura en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama (Spectra AA-800, Varian, Australia). Así mismo se utilizó el estándar de referencia 2710a (Montana soil) validado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) como control de calidad. Todos los análisis se realizaron por duplicado.

Para determinar el grado de contaminación por metales pesados presentes en los sedimentos, se utilizó el índice de geoacumulación (I_{geo}); así como, el factor de contaminación (CF) y el índice de carga contaminante (PLI). Para poder calcular estos índices se utilizaron sedimentos sin alteración o contaminación (fondo geoquímico), el cual se obtuvo en el nacimiento de río Zahuapan [4, 8, 9, 10]. Con los resultados obtenidos, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con el paquete estadístico InfoStat (versión estudiantil).

Resultados y discusión

Los valores de los parámetros y de los MP se resumen en la tabla 1. El pH de los sedimentos estuvo cercano a la neutralidad y de acuerdo a Zhang *et al.* (2014) esto promueve la retención de MP en las partículas finas, lo que concuerda con los porcentajes de arcilla y limo de los sedimentos, así mismo con los contenidos de MO, ya que, a menor tamaño de partícula, mayor acumulación de MO y fijación de MP [11, 12]. De esta forma se pueden explicar las concentraciones relativamente altas de Cd. Al no existir una norma en México que regule las concentraciones de metales en sedimentos se empleó la normatividad canadiense (CWQG) y holandesa (PSWA), donde se obtuvo que el 36% de las muestras rebasan los límites máximos permisibles (LMP) referidos por la CWQG.

Así mismo, se realizaron los cálculos del I_{geo} , y de acuerdo a la clasificación propuesta por Loska *et al.* (1997), los valores de Mn se clasifican como extremadamente contaminados, les siguen el Cr y Cd con moderado a fuertemente contaminado y el Ni y Pb de no contaminado a moderadamente contaminado (tabla 2); para el caso del Zn los valores de fondo son mucho mayores que los encontrados en los sitios de muestreo, por tanto, este metal no presenta algún grado de contaminación en los sedimentos.

Tabla 1. Valores de las variables físicas, químicas y MP de los sedimentos de la presa de Atlangatepec.

	% dS/m		% ARENA				mg/kg							Referencia
	MO	CE	pH	ARENA	ARCI	LI	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn		
ATL: Media	3.473	0.093	6.723	44.20	20.65	35.16	0.568	3.81	165.77	15.46	10.22	16.32	Este estudio.	
SD ±	2.104	0.049	0.208	16.17	11.88	11.44	0.225	5.56	101.2	8.09	7.95	10.07		
Min.	1.089	0.04	6.315	13.53	4.31	24.16	0.165	0.38	34.75	3.63	0.4	5.95		
Máx.	9.121	0.205	7.09	71.53	41.18	58.16	0.911	15.251	316.6	27.41	18.32	38.03		
CWQG	—	—	—	—	—	—	0.6	37.3	—	—	35	123		
PWA	—	—	—	—	—	—	12	380	—	44	530	620		
La Fe, Colombia	562	0.099	5.98	—	—	—	—	0.044	—	1.614	—	—	Arias y Ramirez, 2009.	
Santiago, Costa Rica	2.71	—	7.05	84.1	12.9	30	0.35	44	—	37	—	162	Herrera <i>et al.</i> , 2013	
Uriche, Costa Rica	2.61	—	6.98	83.7	10.3	6.1	0.2	34	—	29	—	134		
La Puebla, Costa Rica	2.11	—	7.08	91.6	6.6	1.9	0.031	37	—	31	—	145		
Jiaozhou Bay, China	—	—	—	—	—	—	1.47	42.8	—	—	21.9	85	Wang <i>et al.</i> , 2010	
Western Xiamen Bay, China	—	—	—	—	—	—	0.33	75	—	—	50	139	Zhag <i>et al.</i> , 2007	
Masan Bay, Korea	—	—	—	—	—	—	1.24	67.1	—	—	44	206.3	Hyun <i>et al.</i> , 2007	

ATL Atlangatepec; SD desviación estandar; CWQG, Canadian Water Quality Guidelines; PWA, Pollution of Surface Waters Act

Tabla 2. Valores de los criterios para evaluar el grado de contaminación de los sedimentos de la presa de Atlangatepec.

	Cd		Cr		Mn		Ni		Pb		Zn		P L I
	Igeo	CF	Igeo	CF	Igeo	CF	Igeo	C F	Igeo	C F	Igeo	C F	
ATL: Media	3.1	14.2	4.4	93.0	11.1	3994.5	0.3	1.2	2.0	4.3	---	0.4	12.7

SD ±	0.7	5.6	2.2	135 .7	1.0	243 9.8	0.9	0. 7	2.4	3. 3	---	0. 3	8. 9
Mín.	1.5	4.1	2.6	9.2	9.1	837 .5	0.1	0. 3	0.8	0. 2	---	0. 2	4. 2
Máx.	3.9	22. 8	7.8	372 .0	12. 3	763 0.0	0.5	2. 2	2.4	7. 7	---	1. 0	27 .1

ATL Atlangatepec; **SD** desviación estandar; **Igeo** índice de geoacumulación; **CF** factor de contaminación; **PLI** índice de carga contaminante

Los valores altos del I_{geo} de los metales se pueden atribuir a l empleo de fertilizantes y de pesticidas en las zonas agrícolas, lo que concuerda con el estudio realizado por Águila-Juárez *et al.* (2005). Otro factor que incrementa la contaminación en los sedimentos es la descarga de aguas residuales municipales y no municipales de las zonas aledañas a la presa de Atlangatepec.

El presente estudio tomó como referencia la clasificación descrita por Huang *et al.* 2013, donde el grado de contaminación se considera bajo ($CF < 1$), moderado ($1 \leq CF < 3$), considerable ($3 \leq CF < 6$) y muy alto ($CF > 6$). Partiendo de esto los valores que se obtuvieron (tabla 2), se pueden clasificar como muy altos para Cd, Cr y Mn; mientras que para Pb, Ni y Zn se consideran con contaminación considerable, moderada y baja respectivamente.

El factor de contaminación indica la relación de la abundancia natural de un metal con la aportada de forma antrópica, de esta forma se puede observar que las actividades antrópicas que se realizan alrededor de la presa han incrementado las concentraciones de estos metales de forma desmedida. De esta manera con el índice de carga contaminante (tabla 2)n se, confirma un deterioro del sedimento, que de acuerdo a lo propuesto por Tomilson *et al.* (1980); valores mayores a 1 indican un progresivo grado de contaminación.

El ACP arrojó una matriz de tres componentes principales y una KMO de 0.515 (tabla 3). Los componentes 1 y 2 (CP1 y CP2) explican el 65.1% de la varianza. En la figura 2 se puede observar que los sitios Aeropuerto y Compuerta están más relacionados con los valores de Mn, Ni, Cd, y Zn lo que se puede deber a las actividades comerciales, de los lugareños, que consiste en captura y venta de pescado tanto crudo como preparado, así como a las descargas de agua proveniente de la zona militar o de los restaurantes respectivamente.

Además, al abundar la composición textural de partículas finas en los sedimentos de estos sitios, existen más sitios de intercambio en donde puedan quedar anclados los metales. En cuanto a la Zona restringida, al ser de difícil acceso y estar en una parte muy alejada de las descargas clandestinas, las actividades antrópicas y la convergencia de la presa con el río Zahuapan, es probable que no se vea afectada por la entrada de agua contaminada a la presa, lo cual explica los porcentajes de MO y el valor de la CE, así como las concentraciones relativamente bajas de MP.

Tabla 3. Matriz de componentes principales.

Variables	CP 1	CP 2	CP 3
MO	-0.07	0.72	-0.6
CE	-0.03	0.75	-0.29
pH	-0.35	0.52	0.72
Cd	0.77	0.07	0.13
Cr	0.78	-0.23	-0.1
Mn	0.85	0.25	0.12
Ni	0.9	0.25	0.26
Pb	0.61	-0.61	-0.24
Zn	0.73	0.43	-0.01
% de varianza	42	23	12
% acumulado	42	65	77

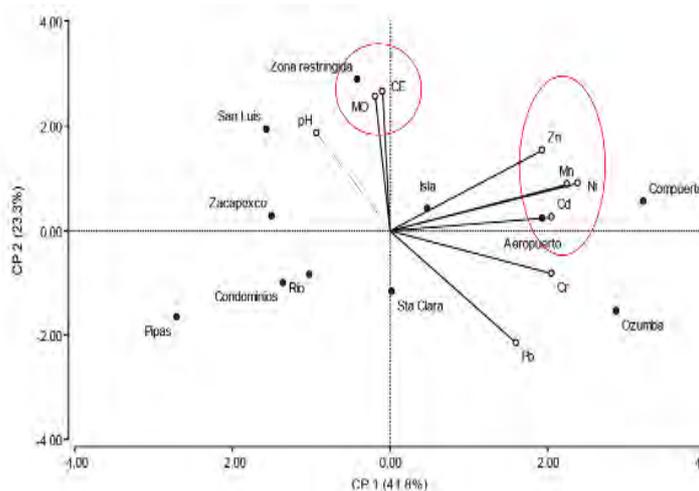


Figura 4. Análisis de componentes principales para diferentes variables de los sedimentos de la presa.

Conclusiones

Los valores encontrados de pH, MO, y partículas finas influyen en las concentraciones de MP en los sedimentos y a pesar de que las concentraciones de acuerdo a la normatividad internacional no representan un peligro, se deben tomar medidas para evitar el aumento de estos y afectar la calidad del agua y de los organismos que habitan en la presa, ya que de acuerdo a:

El grado de contaminación calculado con el I_{geo} , el PLI y el CF es severo, lo cual se puede atribuir a las actividades agrícolas que se desarrollan en la periferia de la presa de Atlangatepec, así como, de la incorporación de aguas residuales municipales y no municipales que provienen del municipio de Tlaxco, lo que ocasiona un grave deterioro de los sedimentos.

A pesar de que los MP se encuentran de forma natural, el aumento de las actividades antrópicas alrededor de los cuerpos de agua incrementa las concentraciones de estos en los sedimentos, así mismo, las diversas reacciones químicas entre los MP y los parámetros químicos y físicos, eventualmente llevan a la solubilización o adsorción a este tipo de elementos.

Referencias

Guo, W., Huo, S., Xi, B., Zhang, J., Wu, F. 2015. Heavy metal contamination in sediments from typical lakes in the five geographic regions of China: Distribution, bioavailability, and risk. *Ecological Engineering*, 81: 243-255.

Baudo, R., Giesy, J. y Muntau, H. 1990. Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants. CRC Press, Lewis Publishers, INC. USA, 424 pp.

Uluturhan, E., Kontas, A. y Can E. 2011. Sediment concentrations of heavy metals in the Homan Lagoon (Eastern Aegean Sea): Assessment of contamination and ecological risks. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1989-1997.

Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O. y Zourarah, B. 2015. Enviromental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecological Indicators*, 48: 616-626.

Zhao, G., Ye, S., Yuan, H., Ding, X. y Wang, J. 2016. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the Daya Bay and adjacent shelf, China. *Marine Pollution Bulletin*, 112: 420-426.

Bhuyan, S., Abu, M., Akhtar, A., Belal, M., Ali, M. e Islam, S. 2017. Heavy metal contamination in Surface water and sediment of the Maghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8: 273-279.

Herrera, J.; Rodríguez, J.; Coto, J.; Salgado, V.; Borbón, H. 2013. Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Tecnología en Marcha*, 26: 27-36.

Li, J., Luo, G., Gao, J., Yuan, S., Du, J y Wang, Z. 2015. Quantitative evaluation of potential ecological risk of heavy metals en sewage sludge from three wastewater treatment plants in the main urban area of Wuaxi, China. *Chemistry and ecology*, 2015, 31: 3 235- 251.

Huang, L., Pu, X., Pan, J-F. y Wang. 2013. Heavy metal pollution status in surface sediments of Swan Lake lagoon and Rongcheng Bay in the northern Yelloe Sea. *Chemosphere*, 93: 1957-1964.

Ra, K., Bang, J-H., Lee, J-M., Kim, K-T. y Kim, E-S. 2011. The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from artificiaallake Shihwa, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 1814-1821.

Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jianj, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L. y Hu L. 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73:270-281.

Loska, K.; J. Cebula; J. Pelczar; D. Wiechula y Kwapilinski. 1997. Use of enrichment and contamination factors together withn geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rynik Water. Reservoir in Poland. *Water, Air, and Pollution*, 93: 347-365.

Arias, J. y Ramírez J. 2009. Caracterización preliminar de los sedimentos de un embalse tropical: represa La Fe (El Retiro, Antioquia, Colombia). *Limnetica*, 28(1):165-78.

Águila-Juárez, P., Lugo, J. y Vaca, R. 2005. Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencias Naturales y Agropecuarias*, 12 (2): 155-161.

Tomlison, D., Wilson, J., Harris, C. y Jeffrey, D. 1980. Problems in assessment of heavy metals in and the formation of pollution index stuaries. *Helgol Meeresuntlers*, 33 :56 }6-575.

Efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ en la ozonación de suelo modelo en presencia y ausencia de humedad

Jasiel A. Ruiz Desales^{1*}, Tatiana Poznyak¹, Julia L. Rodríguez¹, Jaime Dueñas Moreno¹

¹ Lab. de Ing. Química Ambiental. ESIQIE – Instituto Politécnico Nacional. Zacatenco, C.P. 07738, Ciudad de México, México. *e-mail: jas_ru.de92@hotmail.com.

En este trabajo, se seleccionó un óxido metálico (OM) que se encuentra de manera natural en el suelo: γ -Al(OH)₃, y se estudió el efecto que tiene el contenido de este a diferentes porcentajes (0.5, 2.0 y 5.0 %w) en el proceso de ozonación de suelo modelo (arena). De igual forma, se evaluó la consecuencia que tiene el añadir 10 %w de humedad al sistema. Dicho estudio fue realizado evaluando la cantidad de ozono (O₃) consumido durante el proceso. Se demostró que el incremento en la concentración del catalizador aumenta hasta en un 9 % el consumo de O₃, esto es debido a la interacción del O₃ con el catalizador. De forma contraria, la presencia del 10 %w de humedad redujo el consumo de O₃ hasta en un 10 % debido a la formación de capas que reducen la disponibilidad del catalizador y dificultan el paso del O₃ a través del reactor empacado con arena.

Introducción

En México, una de las principales fuentes de contaminación de suelo es la aplicación de agentes químicos en la agricultura para el control de malezas como lo son los herbicidas [1], el uso de estos compuestos supera las 32,800 toneladas/año [2]. La problemática del uso de herbicidas es debido a su constante aplicación en suelo, la cual provoca una acumulación de los mismos y en consecuencia, se pueden contaminar por lixiviación los mantos acuíferos. Además, en la mayoría de las ocasiones, el herbicida es poco biodegradable con los organismos presentes en el suelo [3].

Actualmente, la remediación de suelos se realiza: (I) in situ, los contaminantes son tratados en el lugar en donde ocurre la contaminación, el método de remediación es aplicado sin la necesidad de excavar; (II) ex situ, es necesaria la excavación del suelo y su transporte al lugar en donde va a ser tratado, para posteriormente regresar el suelo tratado al lugar de donde se obtuvo [4]. Los procesos de remediación ex situ conllevan gastos de excavación elevados, por lo que se prefiere la aplicación de procesos de remediación in situ entre los cuales podemos encontrar la remediación física, química, biorremediación y la remediación combinada [5]. Dentro de los procesos de remediación química podemos encontrar a los procesos de oxidación avanzada (POA), que hacen uso de agentes oxidantes, sales de hierro, materiales semiconductores y/o irradiación UV-Vis con la finalidad de generar radicales OH [6].

El radical OH tiene un potencial de oxidación mayor que el ozono (2.86 eV) [6], por lo que el empleo de procesos que favorezcan la formación del radical OH, promoverá la eliminación de compuestos tóxicos presentes en el suelo. Se ha demostrado por diversos investigadores que el proceso de ozonación catalítica en agua es una técnica que incrementa la presencia de radicales OH en el sistema de reacción [7].

No obstante, la aplicación del proceso combinando ozono con óxidos metálicos (OM) no ha sido reportada para la eliminación de contaminantes presentes en suelo. Por tal razón, se propone para este trabajo usar como proceso la ozonación catalítica en suelo, buscando aprovechar el contenido de agua y OM del mismo para favorecer el proceso de remediación. El proceso de ozonación es afectado por diversas variables como lo son el pH, el contenido de humedad, materia orgánica e inorgánica. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que tienen dos de estas variables en el proceso de ozonación de suelo: el contenido de γ -Al(OH)₃, el cual es un OM que se encuentra de forma natural en el suelo, así como el efecto de este en presencia de humedad.

Metodología experimental

Materias Primas

El γ -Al(OH)₃ (Gibbsita) se utilizó como catalizador comercial (Sigma-Aldrich). El suelo modelo fue arena donada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en la Ciudad de México. Para las pruebas con humedad se usó agua destilada (AD).

Preparación del suelo

Para todos los experimentos realizados se emplearon 30 g de suelo modelo (arena). En los experimentos para el estudio del efecto del catalizador, la arena fue mezclada con 0.5, 2.0 y 5.0 % w de catalizador para el OM propuesto. Para los estudios en presencia de humedad, se añadió 10 %w de AD por la parte superior del reactor.

Proceso de ozonación

El ozono es generado a partir de oxígeno extra seco, el cual pasa a un generador de ozono donde a partir de descargas tipo corona, parte del O₂ alimentado es transformado en O₃. La mezcla de O₂-O₃ es alimentada a un reactor empacado con arena y posteriormente, el O₃ residual que sale del reactor es monitoreado mediante un analizador de ozono en donde se mide la concentración de O₃ en función del tiempo. La figura 1 presenta el esquema del proceso de ozonación y la tabla 1 las condiciones de operación del proceso.

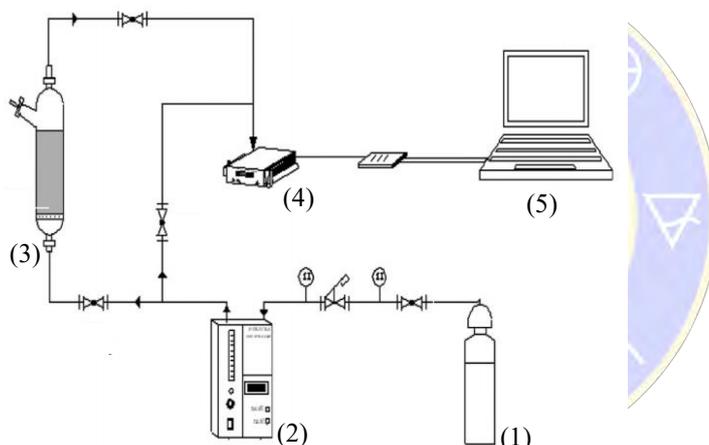


Tabla 3. Condiciones de operación del proceso de ozonación de suelo.

[O ₃]	30 mg/L
Flujo O ₂ -O ₃	0.2 L/min

Figura 5. Diagrama esquemático del proceso de ozonación de suelo. (1) Tanque de O₂ extraseco, (2) Generador de O₃, (3) Reactor de vidrio, (4) Analizador de O₃, (5) Procesamiento de datos.

Discusión de resultados

Efecto del catalizador en seco

DE MEXICO, A.C.
"La química nos une"

Un ozonograma muestra la concentración de ozono a la salida del reactor en función del tiempo. En la figura 2 se presentan los ozonogramas correspondientes a la variación del contenido de γ -Al(OH)₃, el área sobre la curva del ozonograma representa el consumo de ozono durante el proceso, en la tabla 2 se enlistan los resultados de consumo de O₃ calculados a partir de los ozonogramas. Estos resultados demuestran que el aumento en el contenido de catalizador incrementa el consumo de O₃, sin embargo, para los porcentajes de 0.5 y 2.0 % w es mínimo (3 %), mientras que el aumento del 9 % en el consumo de O₃ para el 5 %w del catalizador es atribuido a la interacción del O₃ con el catalizador.

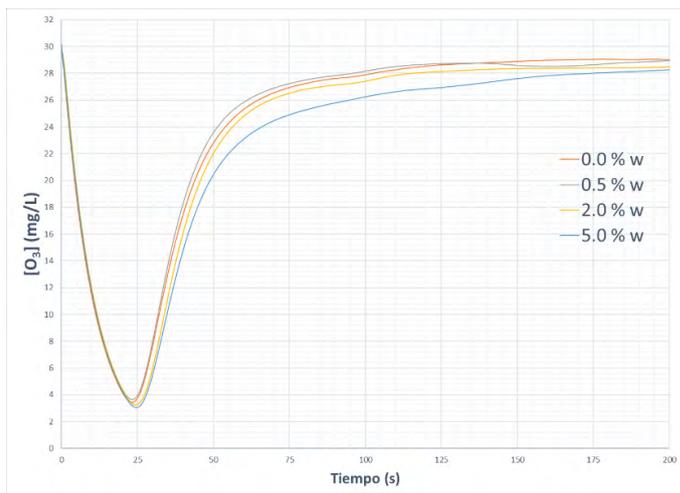


Figura 2. Efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ en el proceso de ozonación de suelo modelo.

Tabla 4. Consumo de O₃ correspondiente al efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ en el proceso de ozonación de suelo modelo.

% w de cat.	Consumo de O ₃ (mg)
0.0	893.8
0.5	846.7
2.0	924.6
5.0	978.3

Efecto del catalizador en presencia de humedad

Chen *et al.* estudiaron que, para la remediación de suelos contaminados con herbicidas clorados, un contenido de humedad del 10 %w incrementa la remoción del contaminante de un 10 % a un 80 % mediante ozonación convencional [8], por lo que se seleccionó este porcentaje de humedad para el estudio de la ozonación de suelo modelo en presencia del catalizador.

Los ozonogramas obtenidos en la variación del catalizador a un 10% de humedad se muestran en la figura 3, así como los consumos de O₃ asociados a estos procesos (Tabla 3). Estos resultados demuestran que el consumo de O₃ disminuye en un 10% en comparación con los resultados obtenidos en las pruebas con los catalizadores en seco (Tabla 2), este fenómeno es asociado a la formación de capas en el suelo, las cuales reducen el área de contacto del catalizador para poder interactuar con el O₃, incrementando la resistencia del suelo evitando que el ozono pase a través del suelo.

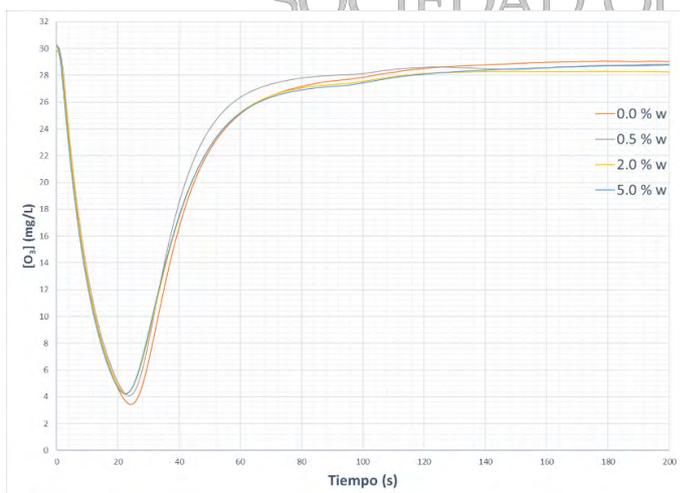


Figura 3. Efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ y humedad fija (10%w) en el proceso de ozonación de suelo modelo.

Tabla 3. Consumo de O₃ correspondiente al efecto del contenido de γ -Al(OH)₃ y humedad fija (10 %w) en el proceso de ozonación de suelo modelo.

% w de cat.	Consumo de O ₃ (mg)
0.5	813.9
2.0	842.9
5.0	885.9

Conclusiones

La presencia de 5 %w de γ -Al(OH)₃ produce un consumo adicional de ozono del 9 % atribuido a la interacción del catalizador con el ozono. Este consumo es disminuido un 10 % en presencia de humedad debido a que la arena se compacta en capas, impidiendo que el O₃ atraviese fácilmente el reactor empacado, de igual manera, estas capas reducen la disponibilidad del catalizador en el reactor, reduciendo su contacto con el O₃.

Bibliografía

- [1] SEMARNAT. Subsecretaría de Gestión para la Protección Ambiental, Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. Semarnat. México. 2012.
- [2] FAOSTAT. (septiembre de 2017). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Obtenido de <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>.
- [3] S. Cotillas, C. Sáez, P. Cañizares, I. Cretescu, M.A. Rodrigo, Removal of 2,4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted, *Separation and Purification Technology* (2017), doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.021>
- [4] Morillo, E., & Villaverde, J. (2017). Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Science of the Total Environment*, 576-597.
- [5] Song, B., Zeng, G., Gong, J., Liang, J., Xu, P., Liu, Z., . . . Ren, X. (2017). Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment International*, 43-55.
- [6] Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 582-598.
- [7] Chen, T., Yavuz, B., Delgado, A., Montoya, G., Van Winkle, D., Zuo, Y., Rittmann, B. (2018). Impacts of moisture content during ozonation of soils containing residual petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, 1101-1108.
- [8] Chen, L., Li, Z., Quan, Y., & Fang, D. (2012). Ozone Treatment Of Soil Contaminated With Chlorinated Herbicides. 2012 2nd International Conference on Uncertainty Reasoning & Knowledge Engineering, 1-4.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Comparación de las propiedades fisicoquímicas de suelos agrícolas de temporal o irrigados con aguas del río Atoyac, Tlaxcala.

María Magdalena Meza López¹ Ana Carolina Gómez Cuahutle¹, Elizabeth García Gallegos¹, Oscar Vázquez Cuecuecha¹, José Roberto Villagómez Ibarra², Claudia Irene Calvario Rivera^{1,3}.

¹Centro de Investigación en Genética y Ambiente, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Autopista Tlaxcala-San Martín Texmelucan, Km 10.5, Ixtacuixtla, Tlax. C.P. 90120.

²Universidad Autónoma de Hidalgo, Carretera Pachuca- Tulancingo, Pachuca de Soto, Hgo., C.P. 42184.

³Cátedra CONACYT-UATx, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, Cd. Mex., C.P. 03940.

Cuahutle.ana@gmail.com, flormakdita@gmail.com

Introducción

La demanda creciente de alimentos y la escasez de agua para la agricultura han provocado el uso de ríos contaminados para la producción de los mismos. Tal es el caso de la zona agrícola de Tepetitla, Tlaxcala, en la cual se emplean aguas del río Atoyac para irrigar los sembradíos, lo que ha sido motivo de controversia, ya que en él se descargan aguas residuales sin tratamiento. Si bien los contaminantes pueden acumularse en el suelo debido al riego con esta agua, las características fisicoquímicas (FQ) del mismo pueden favorecer su retención o biodisponibilidad. Lo anterior representa un riesgo debido a su ascenso en la cadena trófica, por lo que se realizó el estudio de 9 suelos agrícolas y uno forestal, con la finalidad de evaluar sus condiciones FQ actuales, así como el impacto que están generando sobre la degradación del suelo las prácticas agrícolas inadecuadas.

Metodología

El área de estudio (figura 1), se encuentra entre los paralelos 19° 15' y 19° 19' de latitud norte, los meridianos 98° 20' y 98°25' de longitud oeste a una altitud de 2 300 msnm, posee un rango de precipitación anual de 800 a 1000 mm, un clima templado subhúmedo con lluvias en verano, el suelo dominante es el cambisol (56%) y phaeozem en menor proporción (11%). El uso del suelo se divide de la siguiente forma: la agricultura ocupa el 66%, la zona urbana un 33% y el 1% de cubierta vegetal corresponde a pastizales [1]. Se recolectaron muestras de ocho sitios agrícolas distribuidas en el municipio de Tepetitla durante la época de secas, de las cuales tres (TL2, TL3 y TL5) son irrigadas con aguas del río Atoyac a través de los canales de distribución; dos (TL4 Y TLM) son sitios que continuamente están húmedos por infiltración, debido a su cercanía con los canales de riego; uno es una parcela regada con agua de pozo (TLP); en tres sitios se siembran cultivos de temporal (TL1, TL6) e IXT que se encuentra en las faldas de La Malinche, que se seleccionó por estar alejado de la contaminación del río y un sitio forestal en el cual no se practica la agricultura (TXU), por lo que se le considera sin perturbación antropogénica.



Figura.1 Ubicación de los sitios de muestreo en la zona agrícola de Tepetitla.

Con base en la NOM-021-SEMARNAT-2000 [2] se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los suelos pH (relación suelo: agua 1:2 p/v); textura (TEX) por el método del hidrómetro de Bouyoucos; materia orgánica (MO) y carbono orgánico (CO) por el método de Walkley y Black; capacidad de intercambio catiónico (CIC) por la técnica con acetato de amonio y densidad aparente (Da) por el método de la probeta; conductividad eléctrica (CE) en extracto; el índice de humificación (IH), por la relación E4/6 utilizando espectrometría UV-Vis. Los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis por el programa INFOSTAT versión 2018.

Resultados y discusión.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos agrícolas con diferente tipo de riego.

Sitio	pH	CE (dS m ⁻¹)	Da (g/cm ³)	MO (%)	CO (%)	IH	CIC (cmol+Kg ⁻¹)
TL1	5.6±0.29 ^{de}	0.02±0.0012 ^e	1.26±0.042 ^{abc}	1.54±0.500 ^{bc}	0.90±0.29 ^{bc}	0.11±0.04 ^a	11.09±0.55 ^f
TL2	6.1±0.04 ^{bc}	0.07±0.0004 ^d	1.03±0.038 ^{de}	1.31±0.370 ^{bc}	0.76±0.22 ^{bc}	0.15±0.11 ^a	21.56±1.07 ^b
TL3	7.7±0.03 ^a	0.17±0.0082 ^c	1.17±0.000 ^{bc}	0.92±0.180 ^c	0.53±0.11 ^c	0.28±0.22 ^a	14.5±0.72 ^{ef}
TL4	7.7±0.09 ^a	0.51±0.0204 ^a	1.27±0.055 ^{ab}	1.11±0.110 ^{bc}	0.65±0.06 ^{bc}	0.16±0.06 ^a	17.45±1.48 ^{de}
TL5	5.2±0.08 ^e	0.18±0.0063 ^c	1.02±0.035 ^{de}	2.15±0.340 ^{ab}	1.25±0.20 ^{ab}	0.13±0.19 ^a	17.82±1.49 ^{cde}
TL6	4.6±0.0 ^f	0.06±0.0021 ^{de}	1.33±0.000 ^a	1.07±0.170 ^{bc}	0.62±0.10 ^{bc}	0.12±0.15 ^a	18.36±2.03 ^{cde}
TLM	7.9±0.11 ^a	0.37±0.0189 ^b	1.14±0.040 ^{cd}	1.55±0.170 ^{bc}	0.90±0.10 ^{bc}	0.17±0.21 ^a	15.63±1.64 ^{de}
TLP	6.5±0.12 ^b	0.06±0.0030 ^{de}	1.00±0.000 ^e	1.31±0.170 ^{bc}	0.76±0.10 ^{bc}	0.16±0.20 ^a	20.22±0.51 ^{bc}
IX1	5.4±0.06 ^{de}	0.02±0.0012 ^e	1.26±0.042 ^{abc}	1.59±0.040 ^{bc}	0.93±0.02 ^{bc}	0.17±0.08 ^a	18.5±0.89 ^{cd}
TXU	5.8±0.04 ^{cd}	0.02±0.0012 ^e	1.00±0.000 ^e	3.12±0.350 ^a	1.81±0.21 ^a	0.19±0.06 ^a	28.6±1.87 ^a

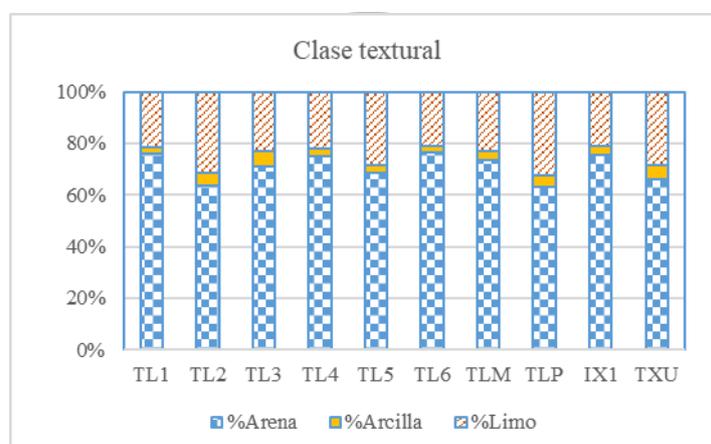
Los valores corresponden a la media y su respectiva desviación estándar. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticas significativas en la prueba (Tukey ≤0.05).

En la tabla 1 se muestran los resultados de las propiedades FQ en cada uno de los suelos estudiados. Con base en los parámetros que establece la NOM-021 los valores de pH que se obtuvieron en los suelos muestreados en seis parcelas resultaron moderadamente ácidos (TL1, TL2, TL5, TLP, IX1 y TXU) y tres moderadamente alcalinos (TL3, TL4 y TLM), mientras que solo un suelo (TL6) resultó ser fuertemente ácido. De igual manera, se encontraron diferencias significativas entre los suelos. Ciertos contaminantes, como los metales pesados, a pH ácidos tienden a estar más disponibles. Galán [3] reportó que los elementos As, Mo, Se y Cr, son más móviles en suelos alcalinos; adicionalmente, se ha encontrado relación entre la concentración de Ca y Cd a un pH moderadamente alcalino [4]. En cuanto a la Da, todos los suelos

superaron el valor de 1 g/cm^3 para suelos orgánicos y volcánicos, lo que indica cierto grado de compactación por pérdida de materia orgánica y manejo del suelo; se puede observar que la arcilla está presente en muy bajo porcentaje (1.2 a 6%), por lo que predomina la fracción arena (figura 2). De acuerdo a la NOM-021, todos los suelos se clasificaron como muy bajos en MO al ser menor que 4%, dicha clasificación concuerda con la reportada para suelos de Tepetitla ubicados en las cercanías al río [6], cabe tomar en cuenta que las prácticas intensivas de manejo de los suelos agrícolas, la aplicación de fertilizantes y la irrigación con agua residual provocan alteraciones en la estructura de los mismos, así como pérdida de MO y acumulación de contaminantes [7,8]

La relación E4/6 de la cual se obtuvo el IH de la MO indica que en los suelos predominan los ácidos húmicos, los cuales también contribuyen a incrementar la CIC y formar compuestos estables con cationes metálicos [9]. Los valores de CE ($<1 \text{ dS/m}^{-1}$) mostraron que el efecto de salinidad es despreciable para todos los suelos, aunque en el caso de los suelos anegados mostraron los valores más altos indicando un mayor contenido de sales y carbonatos, lo que mantiene un pH alcalino [3, 10].

Figura 2. Porcentajes de textura en nueve suelos agrícolas y uno forestal, ubicados en Tlaxcala, Tlax.



Diversos autores [11, 12, 13] han reportado la presencia de elementos tales como As, Cr, Zn, Al, Ni, Cu y Pb, en las aguas del río Atoyac, por lo que la irrigación continua con estas, sobre los cultivos, así como el uso inmoderado de fertilizantes, llevará paulatinamente al incremento de elementos no esenciales en los suelos, lo cual representa un problema para los cultivos ya que los sitios de intercambios para bases como Ca, Mg, Na, P y K, pueden ser reemplazados por cationes como Pb, Zn, Cr, As, y de esta forma aumentar la probabilidad de estar biodisponibles para las plantas, sobre todo si la CIC es reducida [7], como en el caso de los suelos muestreados en los sitios TL1 y TL3 (11.09 y $14.5 \text{ Cmol}(+) \text{ Kg}^{-1}$, respectivamente) que se clasificaron con bajo intercambio catiónico. El resto de los suelos, a excepción de TXU, poseen una CIC media; las diferencias más significativas respecto a la MO y la CIC se encontraron en el suelo forestal y el sitio TL5 que se encuentra en una zona entre dos corrientes de agua, por lo que este sitio puede recibir mayor aporte de materia orgánica cuando crecen los caudales o por la facilidad del riego. Bautista *et al.* [4] encontraron relación entre las concentraciones de Ba y Si con un bajo de MO, así como de Bi, Cd, Se y Sn con un bajo porcentaje de arcilla, por lo que es necesario analizar las concentraciones metálicas en los suelos de esta región.

Tabla 2. Análisis de correlaciones bilaterales entre las propiedades fisicoquímicas de suelos agrícolas con diferente tipo de riego (Coeficiente de Pearson).

Variable	pH	CE (dS m ⁻¹)	Da (g/cm ³)	MO (%)	CO (%)	Arena	Arcilla	Limo	CIC [cmol(+) Kg ⁻¹]	IH
pH	1	0.0731*	-0.079	-0.281	-0.283	-0.058	0.233	-0.058	-0.165	0.247
CE		1	0.182	-0.270	-0.271	0.240	-0.023	-0.221	-0.270	0.063
Da			1	-0.483*	-0.481*	0.912**	-0.211	-0.778**	-0.588**	-0.012
MO				1	1,000**	-0.308	0.096	0.251	0.637**	-0.011
CO					1	-0.307	0.095	0.250	0.637**	-0.012
Arena						1	-0.182	-0.878**	-0.624**	0.029
Arcilla							1	-0.312	0.167	0.959**
Limo								1	0.522*	-0.495*
CIC									1	-0.001
IH										1

** La correlación es significativa a $p < 0.01$.

* La correlación es significativa a $p < 0.05$.

Se observó una correlación positiva entre el pH y la CE (Tabla 2), a medida que el pH se vuelve alcalino, la CE es mayor, esto se debe a la acumulación de cloruros Cl⁻, sulfatos SO₄²⁻, carbonatos y bicarbonatos [3], además de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K, principalmente en suelos con mal drenaje, lo cual incrementa la concentración de sales [15]; mientras que en los suelos alcalinos la solubilidad de micronutrientes como Fe, Zn, Cu y Mn, así como de P se reduce y predominan Ca, Mg y Na, existe mayor fijación de P y los sexquióxidos de Fe y Al predominan, y junto con el Mn y Al pueden llegar a ser tóxicos como consecuencia de la acidez del suelo [16]. Con base en lo anterior, en el suelo TL6 (pH 4.6) puede esperarse alta concentración de Al y Mn, ya que este último se fija en el suelo [8]; Villalba et al. [16] comprobaron que el alto contenido de sales disueltas en el río Agua Prieta en Sonora ocasionaban condiciones salinas en el suelo, en comparación con el río Atoyac, este no es salino, tiene menor CE [11], por lo tanto los suelos agrícolas de Tepetitla, regados con estas aguas no presentan salinidad.

Para el caso de la Da, se encontró que esta mantiene una correlación positiva con la arena, debido a la TEX interviene en propiedades como la aireación, la tensión de humedad, la erosión y permeabilidad, por ello, suelos limosos ofrecen menor permeabilidad y porosidad del suelo, la parte arenosa presenta excelente aireación, alto lavado de minerales y la acumulación de la MO es mínima [5], tal es el caso de los suelos estudiados donde la fracción arena es la que prevalece con un bajo porcentaje de MO, la pérdida de esta última, ocasionada en gran medida por el cultivo continuo de los suelos, hace que se modifique la estructura inicial del suelo, con ello se incrementa la Da, lo que da como resultado una correlación negativa entre la MO y la Da, lo cual se pudo corroborar en este estudio (Tabla 2) y que coincide con el valor en suelos del Parque Nacional La Malinche, donde se detectó que a mayor densidad menor contenido de MO [18]. Se han reportado incrementos en la Da con la aplicación de aguas residuales domésticas del arroyo municipal de Saltillo-Ramos Arizpe [7], así como cambios en la Da en suelos de bosque, cacao, pastizales y maíz, el valor más alto lo tuvo el suelo de cultivo de maíz y en el suelo de bosque el valor fue el menor [19], lo anterior coincide con lo que se observó en el suelo proveniente del suelo forestal, donde se obtuvo un valor

de $1\text{g}/\text{cm}^3$ junto con el sitio TLP, debido a que en suelos arenosos ocurre mayor lixiviación de minerales, se reduce la CIC, lo que causa una correlación negativa entre estas dos propiedades. Los suelos arenosos y pobres en materia orgánica suelen tener baja CIC [20] porque se ofrecen pocos lugares de intercambio, las relaciones que mantiene la CIC con MO, CO y limo son características similares encontradas en suelos agrícolas cercanos a zonas industriales [21] y opuestas a lo encontrado por Bautista *et al.* [4] y Zamora *et al.* [21], quienes estimaron las propiedades fisicoquímicas del suelo irrigados con agua proveniente de lagunas de oxidación y reportaron que los contenidos de pH, MO, CIC y bases intercambiables fueron altos, debido a que no toda la materia orgánica alcanza a ser removida, también observaron que tienen relación directa con los elementos traza presentes en el suelo, al favorecer su adsorción y retención en el suelo. Guadarrama y Galván [8] observaron que en el sistema suelo-raíz-planta hay acumulación de metales y esto es posible por el intercambio catiónico de los suelos.

Conclusiones.

El manejo inadecuado de los suelos agrícolas muestreados ha llevado gradualmente a la pérdida de materia orgánica. El uso intensivo de fertilizantes, agua de mala calidad, así como, los escurrimientos superficiales pueden llevar a incrementar las concentraciones de contaminantes en los mismos, adicionalmente los bajos contenidos de MO, arcilla y la CIC en los suelos muestreados, así como el pH y la arena, son parámetros que están impactando en la movilidad de los metales pesados en la solución del suelo, ya sea para ser bioacumulados por las plantas y de esta forma continuar su paso hacia la cadena trófica, o mediante la lixiviación, lo que llevaría a la contaminación del manto freático. Debido a los reportes previos sobre la presencia de metales pesados Pb y As en el río Atoyac, y considerando la relación entre las propiedades FQ, la acumulación y biodisponibilidad de metales no esenciales en los suelos, se recomienda realizar la determinación de estos en los mismos.

Referencias.

- [1] INEGI 2009. Prontuario de información geográfica municipal de los estados unidos mexicanos. Tepetitla de Lardizábal.8.
- [2] NOM-021-SEMARNAT. 2000. Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. 2002. 85 p.
- [3] Galán H.E. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. Revista de la sociedad española de mineralogía, 10:48-60.
- [4] Bautista C.A., Arnaud V. M., Carrillo G. R. 2011. Elementos traza en dos áreas agrícolas. Terra Latinoamericana. 29(2): 123-131.
- [5] Jaramillo J. D. 2002. Introducción a la ciencia del suelo. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Medellín. 613 p.
- [6] L. Juárez-Santacruz, E. García-Nieto, R. Costilla-Salazar, E. García-Gallegos, C. Coronel-Olivares, M. Gómez-Camarillo y J. Gaytán-Oyarzún. 2013. Assessment of the Genotoxic Potential of Sediments Contaminated with POPs and Agricultural Soils Using *Vicia faba* Micronucleus Assay, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 22(3):288-300
- [7] Rascón A. E. Peña C.E., López C. R. Cantú S. M. y Narro F.E. 2008. Impacto en algunas propiedades físicas del suelo por aplicación de aguas residuales. Terra Latinoamericana. 26 (1):69-74
- [8] Guadarrama B.M. Galván H. A. 2015. Impacto del uso de agua residual en la agricultura. Revista iberoamericana de las ciencias biológicas y agropecuarias. 4(7).
- [9] Montoya J.C. Menjivar F.J., Bravo R.I. 2013. Fraccionamiento y cuantificación de la materia orgánica en andisoles bajo diferentes sistemas de producción. Acta agronómica. 62(4)333-343.

- [10] Rhoades, J. D., N. A. Manteghi, P. J. Shouse, and W. J. Alves. 1989. Soil Electrical Conductivity and Soil Salinity: New Formulations and Calibrations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:433-439.
- [11] Sandoval V.A., Pulido F.G., Monks S., Gordillo M.A., Villegas V. E. 2009. Evaluación fisicoquímica, microbiológica y toxicológica de la degradación del río Atoyac, México.
- [12] García N.E., Carrizales Y.L., Juárez S. L., García G.E., Hernández A. E., Briones C. E. y Vásquez C.O. 2011. Plomo y arsénico en la subcuenca del Alto Atoyac en Tlaxcala, México. *Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente.* 17(1).
- [13] N. P. Castro-González, F. Calderón-Sánchez, R. Moreno-Rojas, A. Moreno-Ortega y José Víctor Tamariz-Flores. 2017. Health risks in rural populations due to heavy metals found in agricultural soils irrigated with wastewater in the Alto Balsas sub-basin in Tlaxcala and Puebla, Mexico. *International Journal of Environmental Health Research.* 27(6):476-486.
- [14] Pérez D. J., García D. Y., Terrazas M. L., Ramírez A. C. y Ortega E. H. 2013. Composición y caracterización química del suelo: indicadores de salinidad y sodicidad. *CD Memorias del XVII Congreso Nacional de Irrigación, Puerto Vallarta, Jalisco, México.* NUS099. pp. 1-8.
- [15] Blanco S. J., 2003. Manejo integral de suelos con énfasis en el cultivo del arroz. *Offset La Opinión S.A. Colombia.* 126 p.
- [16] Villalba A. A., Castillo A. J., Gómez A.A., Pérez V. A., Nubes O.G., Villalba U.S., y Salcido E. A. 2012. Contaminación del agua y suelo en el ecosistema río Agua Prieta, Sonora, México. *Biotecnia.* 15(1): 3-11.
- [17] Romero B.C., García G.E., Hernández A.E. 2015. Materia orgánica y densidad aparente en suelos del suroeste de La Malinche, Tlaxcala, México. *Revista iberoamericana de ciencias.* 2(5):63-70.
- [18] Hernández J. C. Vera M. L., Naveda B. A., Guzmán C. A., Vivar A. M., Roberto Z. T., Mesías G. F., Ormanza K. León A. R. y López A. G. 2017. Cultivos tropicales. 8 (1):50-56.
- [19] López D. M. y Estrada M. H. 2015. Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. *Bioagrocencias.* 8(1): 3-11.
- [20] Soto M.E. Hernández V. M., Luna Z.H. Ortiz O.E., García G. E. 2016. Evaluación del contenido de materia orgánica en suelos agrícolas y su relación carbono/nitrógeno. *Revista iberoamericana de ciencias.* 3(5):98-105.
- [21] Zamora F., Rodríguez N., Torres D. y Yendis H. 2008. Efecto del riego con aguas residuales sobre propiedades químicas de suelos de la planicie de Coro, estado Falcón. *Bioagro.* 20(3): 193-199.

Remoción de HAPs en agua potable por medio de discos de alginato con microalgas

Martha Patricia García Camacho*¹, Andrés Baca Ibáñez¹; María del Rosario Covarrubias Herrera¹

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 227, Edificio F2. Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, Ciudad de México, C.P. 04510, Tel: +52 (55) 56 22 38 99 ext. 44439, *e-mail: pgcellas@unam.mx

Resumen

Se evaluó el porcentaje de remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos del agua potable utilizando discos preparados con alginato de calcio conteniendo microalgas inmovilizadas de las especies *Selenastrum capricornutum* y *Scenedesmus acutus*. Se efectuaron bio-ensayos de exposición al benzo(a)pireno y al benzo(a)antraceno en matraces conteniendo agua potable adicionada con los contaminantes. Después de la incubación a diferentes tiempos, se analizaron las muestras de agua por EFS-CLAR-UV y se obtuvieron remociones cercanas al 70% en las primeras 3 hrs, lo que demostró la eficiencia de los discos para poder ser aplicados en tratamientos de remediación.

Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's) son contaminantes ubicuos que cuando se encuentran en agua de consumo y en la de los ecosistemas representan un peligro para los seres humanos debido a su potencial cancerígeno (1). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) ha incluido al benzo(a)pireno BaP y el benzo(a)antraceno BaA en su lista de HAPs prioritarios (2). Para la remediación de los sitios contaminados se ha propuesto al uso de microorganismos como bacterias, hongos y algas que tienen la capacidad de atrapar y/o degradar estas sustancias. La bio-remediación para limpiar suelo y agua contaminada es procedimiento de bajo costo y ambientalmente amigable comparado con los procedimientos químicos y físicos. Puesto que el uso de microorganismos puede generar algunos inconvenientes como el crecimiento sin control de los mismos, la pérdida casi total de la biomasa, así como la susceptibilidad que pueden tener los microorganismos a factores ambientales y biológicos, se ha impulsado el uso de estrategias como la inmovilización para minimizar estos riesgos (3). El alginato de calcio es el material más utilizado para inmovilizar microalgas porque no restringe de manera importante la intensidad de la luz necesaria para su crecimiento; los componentes tienen baja toxicidad, el metabolismo de las células no se ve afectado y porque el proceso es independiente a la temperatura. La remoción de HAPs por microalgas es específica de la especie, ya que diferentes especies tienen diferentes composiciones en su pared celular, tamaño celular y mecanismo de degradación. El rendimiento de remoción y degradación suele ser afectado por la concentración algal ya que mayor biomasa provee más superficie celular, volúmenes y enzimas para la degradación. Microalgas como *Chlorella vulgaris* y *Selenastrum capricornutum* han sido utilizadas inmovilizadas en perlas de alginato para remover nutrientes, metales pesados y algunos HAPs livianos del agua residual doméstica (4). *Selenastrum capricornutum* y *Scenedesmus acutus* fueron usadas inmovilizadas en perlas de alginato dentro de diferentes mini bioreactores para remover BaA y BaP del agua potable (5). En el presente trabajo se utilizaron a dos especies de microalgas para probar su remoción de BaP y BaA inmovilizadas en alginato en forma de discos. La forma de disco no había sido probada hasta el momento para la remoción de HAPs, por lo que se consideró que podría mejorar las tasas de remoción al presentar mayor superficie expuesta al medio acuoso contaminado que la forma de perla, comúnmente usada. Por lo tanto, se optimizó la preparación de discos con microalgas, los cuales se expusieron a contaminantes para conocer su eficiencia en la depuración de HAPs del agua potable con diferentes condiciones como tiempos de incubación, especie y número de células. El monitoreo de los remanentes de HAPs en el medio líquido se efectuó con métodos analíticos validados y desarrollados previamente específicamente para esta aplicación (6). Se manejó a la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) con detección espectrofotométrica UV y a la Extracción en Fase Sólida (EFS) como técnica de aislamiento y concentración de los analitos de interés.

Experimentación

Metodología analítica: Para la CLAR se utilizó un cromatógrafo Varian Pro Star 210 con detector espectrofotométrico DAD 9065 *Polychrom Software Poly View*, Varian Star 4.5 *Workstation*. (Varian, EUA), columna C18 HYPERSIL Green PAH y MeOH al 100 % como fase móvil con un flujo de 1 mL/min a temperatura ambiente; la detección se realizó a 263 nm. Para efectuar la EFS del BaP y el BaA del agua potable posterior a los bioensayos de exposición, se utilizó la metodología reportada en las referencias 5 y 6. **Microorganismos:** Se utilizaron las especies *Selenastrum capricornutum* y *Scenedesmus acutus*, adquiridas de la colección de cultivos de algas de la Universidad de Austin, Texas (UTEX, EUA). El medio utilizado para el crecimiento de las microalgas fue el medio Bristol mg/mL adicionado de proteosa-peptona al 1. **Preparación de discos:** las condiciones óptimas de los discos fueron: 4 cm de diámetro, 4% alginato, 2% de CaCl₂; se utilizaron vasos de precipitados como moldes y con 6 ml de disolución de alginato con las células se obtuvieron 3 discos. **Bioensayos de exposición:** Se realizaron bioensayos de exposición en matraces con cada especie de microalgas por separado con tiempos de incubación de 3,6 y 15 h. Para esto se colocaron 15 mL de agua potable en un matraz Erlenmeyer de 50 mL con 4 µg de BaP y 6 x 10⁶ células/mL, se dejó en un agitador orbital SI-600R a las microalgas inmovilizadas expuestas a la luz. Se usaron estándares de los HAPs (Sigma Aldrich 96% de pureza PA, EE. UU.). Por otra parte se colocaron discos con HAPs pero sin microalgas (blancos) y discos de alginato con microalgas sin HAPs (controles). Se efectuaron bioensayos de exposición con cada una de las especies por separado y con dos diferentes cantidades de células: 9 x10⁷ células totales y 1.8 x10⁸ células totales (2C). El porcentaje (%) de recuperación se calculó con la siguiente fórmula: porcentaje de recuperación = 100 × (ng recuperados del medio líquido) ÷ ng adicionados. El disco fue disuelto en citrato de sodio al 10% para liberar a las células y éstas se recuperaron por medio de centrifugación; en el alginato disuelto también se monitorearon a los HAPs.

Resultados y Discusión

A continuación se exponen los resultados obtenidos para los bio-ensayos para cada especie e hidrocarburo a diferentes tiempos de exposición. En la Figura 1 se presentan los porcentajes de remoción para el BaP y porcentajes de recuperación del alginato (después de la liberación de las células).

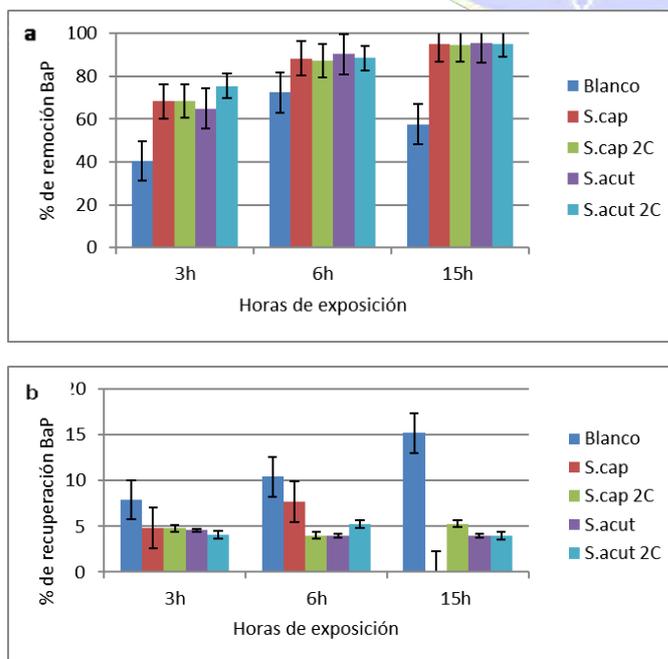


Figura 1. Porcentajes de **a.** remoción en el agua potable de BaP y **b.** recuperación en alginato para ambas especies algales a diferentes tiempos y diferentes cantidades de células. n=3.

Se observa en la Fig 1a que a mayor tiempo de incubación mayor es la remoción y que no parece haber diferencia entre las especies de microalgas. El número de células utilizadas tampoco parece ser factor de diferenciación en la remoción. Los ensayos con células siempre presentan mayor remoción que los blancos, dando evidencia de la influencia biológica. En la Figura 1b se observa que el BaP presenta adsorción al alginato dependiente del tiempo de incubación o contacto porque en los blancos la recuperación del hidrocarburo aumenta gradualmente con el tiempo. Sin embargo en los discos con microalgas siempre se tienen recuperaciones menores que en los blancos, indicando que los organismos captan el HAP adsorbido al alginato. Un comportamiento similar se observó para la depuración del BaA. Los resultados anteriores demuestran que es factible utilizar la forma de inmovilización en disco para la depuración de HAPs del agua potable y en que desde tiempos muy cortos (3h) ya se logra una remoción importante de los hidrocarburos (aprox 70%). Para efectos de comparación se realizaron ensayos de exposición al BaP con 1 h de incubación y con el mismo número de células inmovilizadas en discos y perlas, utilizando la misma cantidad de alginato también, y se observó que la remoción fue significativamente más alta al usar los discos (cercana al 41%) que con las perlas (34%). Estos ensayos se manejaron con *S. capricornutum* en donde también se analizó el BaP remanente en la biomasa. Los resultados mostraron que hay menor acumulación del hidrocarburo en la biomasa proveniente de los discos (11%), contra las perlas (16%), indicando que la microalga puede deshacerse del hidrocarburo más rápidamente estando inmovilizada en disco.

Conclusiones

Los resultados indican que la forma de inmovilización en disco es eficiente para la depuración de HAPs de alto peso molecular, este sistema podría implementarse para un tratamiento de bio-remediación.

Referencias

1. Mastrangelo, G.; Fadda, E.; Marzia, V., 1996, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer in Man." *Environmental Health Perspectives* 104 (11); 1166-1170.
2. [Redacted]
3. De Bashan, L.e., Bashan, Y. (2010). *Bioresource Technology*, 101: 1611-1627
4. Tam, N.F.Y., Wong, W. S., Wong, M. H. (2009). *Ocean & Coastal Management*, 52; 368-373
5. García de Llasera, M. P; León Santiago, M., Loera Flores, E.J., Bernal Toris, D.N., Covarrubias Herrera, M.R. (2017) *Ecological Engineering Journal, S.I. Soil Water Conservation. In press.*
6. García de Llasera M.P., J.J. Olmos Espejel, G. Díaz Flores, A. Montaña Montiel (2016). *Environmental Science and Pollution Research*. 23; 3365-3375

Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México DGAPA-UNAM, por el proyecto PAPIIT IT203214 y IT202718 y al proyecto PAIP 50009034 de la Facultad de Química, UNAM.

Precipitación de especies de Zn (II) y Cd(II) en forma de hidróxidos en presencia de Fe(III) y Pb(II)

Leonor Zapién Serrano¹, Diana Cholico González², Noemí Ortiz Lara³

¹Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Edificio “U” C.P 58030, Morelia, Michoacán, México.
dark.angel_5891@hotmail.com

² CONACYT- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Múgica S/N. Edif. “U” Ciudad Universitaria. Morelia, Michoacán, México 58030 dcholico@umich.mx

³ CONACYT- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Múgica S/N. Edif. “U” Ciudad Universitaria. Morelia, Michoacán, México 58030 nortiz@umich.mx

Resumen

En el procesamiento de los minerales se emplean volúmenes de agua considerables, que adquieren características ácidas y altas concentraciones de iones metálicos disueltos, generando un impacto negativo en la salud y el ambiente. En el presente trabajo, se analizó la eficiencia de precipitación de Zn (II) y Cd (II) en soluciones de diferentes concentraciones, modificando el pH (5.3, 7.7, 9.0 y 10.3). Los resultados mostraron que la precipitación simultánea de zinc y cadmio se obtuvo a pH de 10.3, logrando eficiencias > 98% para ambos iones metálicos. Al incrementar la concentración inicial, se observó un desplazamiento en el rango de pH de precipitación. Las especies identificadas en los precipitados fueron ZnO, Zn(OH)₂, Cd(OH)₂ y CdO₂. La coprecipitación de Na₂SO₄ fue identificada.

Introducción

En los métodos de extracción y procesamiento de los metales, empleados en la industria minera, se utilizan grandes volúmenes de agua, los cuales, como resultado de la oxidación química y biológica de los sulfuros metálicos presentes¹, adquieren características ácidas conteniendo altas concentraciones de iones metálicos disueltos y sulfatos², por lo que también son conocidas como aguas ácidas de mina (AMD). Éstas representan un peligro para la salud y un impacto ambiental negativo, por su toxicidad y bioacumulación en la naturaleza³. El Zn (II) y Cd (II), son algunos de los iones metálicos que se encuentran en las AMD⁴. La precipitación es una técnica que ofrece grandes ventajas, principalmente en los procesos industriales, por su sencillez, asequible selectividad, eficiencia de recuperación y tiempos cortos de reacción⁵. El pH de precipitación del ion metálico es fundamental para la formación del hidróxido. Por lo que en el presente trabajo, se evalúa la eficiencia de precipitación de los iones metálicos de Zn (II) y Cd (II), a diferentes valores de pH así como se analiza el efecto de la presencia de otros iones metálicos en conjunto y la influencia de la variación de la concentración inicial. Los sólidos recuperados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX).

Resultados y discusión

Los resultados de la eficiencia de precipitación para Zn(II) y Cd(II) a diferentes condiciones evaluadas se muestra en la Figura 1.

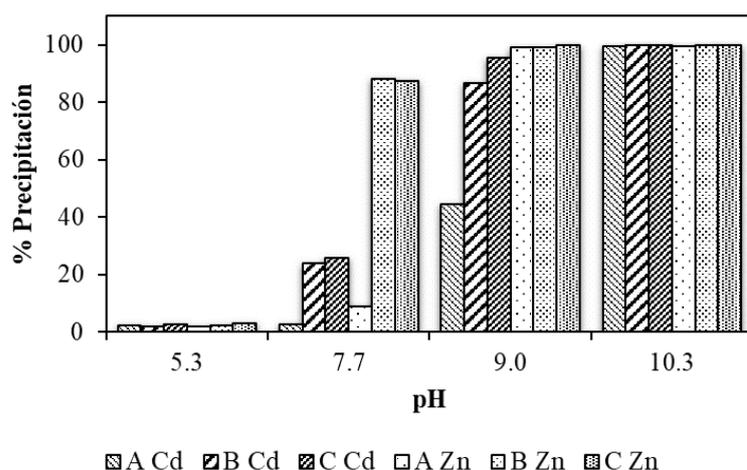


Figura 6. Precipitación de Zn (II) y Cd(II) a partir de las soluciones A, B y C a diferentes valores de pH.

Para el Zn(II) y Cd(II), se observa precipitación en bajo porcentaje desde valores de pH de 5.3 y 7.7. Sin embargo, para valores de pH 9 las eficiencias son altas y cercanas al 99%. Para un pH superior, estas eficiencias son del 100%. Resultados similares a los obtenidos para Zn(II), fueron reportados por Baltpurvins y col.⁶, en los cuales la precipitación se evaluó a pH de 7.5 a 11.0, a tiempos de contacto de 40 minutos, empleando CaO como agente precipitante, obteniendo los mejores resultados a pH 9.0. Byambaa y col.⁷ reportaron la precipitación de cadmio a partir de pH 6.0 en presencia de carbonatos utilizando NaOH y Ca(OH)₂ para modificar el pH, con eficiencias cercanas al 100%.

En cuanto al Zn(II), a valores de pH de 7.7 se alcanzan porcentajes de precipitación mayores al 80% para las soluciones B y C, a diferencia de la solución A en la que solo se obtuvo un 8.7%. Esto es atribuido a que al incrementar la concentración de Zn(II) inicial se modifica el pH de precipitación tomando en consideración la reacción y su constante de solubilidad. En el efecto de la concentración inicial en la precipitación de Cd(II), se observó que, al incrementar la concentración la precipitación inicia a pH menores. Este fenómeno es similar al observado para el Zn(II). Así, a pH 7.7, las soluciones B y C muestran una eficiencia de 24 y 25.6%, mientras que para pH 9.0, se obtuvieron 86.45 y 95.5% respectivamente. Porcentajes cercanos al 100% se obtuvieron para pH 10.3 para todas las soluciones.

La presencia de hierro y plomo en la solución no tuvo un efecto de disminución en la eficiencia de precipitación de zinc y cadmio, ya que se alcanzaron valores mayores al 99% a pH de 9.0 y 10.3, respectivamente. Sin embargo, las condiciones analizadas, son favorables para su coprecipitación.

Respecto a la caracterización de los sólidos obtenidos para los experimentos realizados a partir de solución mixta A, se presentan los difractogramas en la Figura 2.

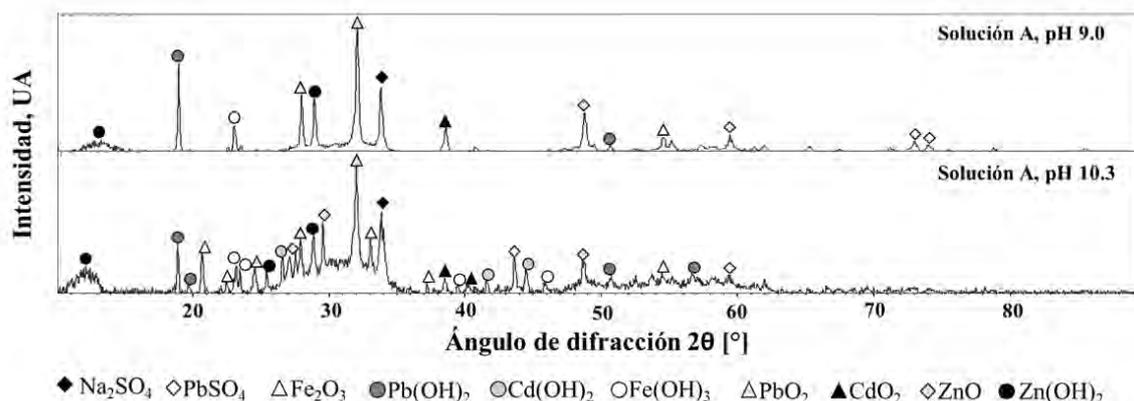


Figura 2. Difractogramas de los precipitados a partir de la Solución A, pH de 9.0 y 10.3.

Se observa en la figura anterior que los precipitados que se obtuvieron a pH a 9.0, fueron los correspondientes a las especies identificadas como Na_2SO_4 , PbSO_4 , Fe_2O_3 , Pb(OH)_2 , Fe(OH)_3 , PbO_2 , ZnO y Zn(OH)_2 . La coexistencia de ZnO y Zn(OH)_2 , de acuerdo a la literatura, indica que la competencia termodinámica y cinética entre ambas fases depende de la disponibilidad de OH^- en la solución⁶. A pH 10.3, las especies identificadas fueron las mismas que a pH 9.0, sumando a estas Cd(OH)_2 y CdO_2 . Otras fases encontradas se relacionan con la coprecipitación de hierro y plomo, así como Na_2SO_4 .

Materiales y Métodos

Se prepararon tres soluciones identificadas como A, B y C con cuatro iones metálicos: Fe(III) , Pb(II) , Cd(II) y Zn(II) a las concentraciones indicadas en la Tabla 1. Estas soluciones fueron preparadas a partir de las sales de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Q. Meyer), $\text{Pb(NO}_3)_2$ (Q. Meyer), ZnSO_4 (J.T. Baker) y CdSO_4 (Q. Meyer) en agua destilada.

Tabla 5. Concentración inicial de cada ion metálico en las soluciones sintéticas.

Ion metálico	A (mg/L)	B (mg/L)	C (mg/L)
[Fe(III)]	61.85 ± 0.44	355.31 ± 2.24	654.33 ± 3.01
[Pb(II)]	4.05 ± 0.79	112.14 ± 6.05	216.21 ± 5.78
[Zn(II)]	102.39 ± 1.75	358.91 ± 1.06	493.70 ± 2.16
[Cd(II)]	104.07 ± 1.41	530.73 ± 1.33	820.00 ± 0.97

La precipitación de zinc y cadmio en presencia de hierro y plomo fue evaluada a pH de 5.3, 7.7, 9.0 y 10.3 a diferentes concentraciones y para analizar la influencia de otros iones metálicos.

Los reactivos empleados para el ajuste de pH fueron ácido clorhídrico (HCl) y solución fresca de hidróxido de sodio (NaOH). Todas las soluciones fueron acidificadas hasta un valor de pH de 1.0 con H_2SO_4 . El pH se monitoreó con un potenciómetro HANNA HI2550 usando un electrodo de vidrio previamente calibrado (buffer de pH 4.0, 7.0 y 10.0). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, con agitación constante (150 rpm) utilizando un motor de agitación con propela (Science MED OS40-Pro). Finalmente, la muestra se filtró a vacío a través de una membrana de ésteres de celulosa de 0.22 μm (Merck Millipore Ltd.), y la solución filtrada se acidificó con HCl 2M, para evitar la precipitación de iones posterior al ensayo.

La cuantificación de cada uno de los iones metálicos fue realizada en todas las muestras iniciales y en las obtenidas después de la filtración por medio de Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama en un

equipo Perkin-Elmer 3100. El porcentaje de precipitación del metal es una medida de la eficiencia y se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Precipitación} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial del metal (mg/L) y C_f es la concentración del metal en la fase acuosa después de la precipitación (mg/L). La composición de las especies precipitadas, se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (Difractómetro D8 Advance DAVINCI, Bruker). La asignación de los picos de acuerdo con las tarjetas de la base de datos del software DIFRAC.EVA.

Conclusiones

Las especies precipitadas, a partir de soluciones individuales, corresponden a la formación de ZnO, Zn(OH)₂, CdO₂ y Cd(OH)₂ con eficiencias cercanas al 100%. La precipitación simultánea de zinc y cadmio es viable a pH de 10.3, logrando eficiencias > 99%. La variación de la concentración inicial tiene una influencia significativa en la eficiencia de precipitación del zinc y el cadmio, debido a que el incremento de la concentración genera un desplazamiento en el pH de precipitación a valores inferiores. La formación de sulfato de sodio y su precipitación es favorable para disminuir los sulfatos presentes y que son característicos en las AMD. Con lo que las condiciones experimentales podrán ser evaluadas en un efluente.

Referencias

- Fernando, W. A. M.; Ilankoon, I. M. S. K.; Syed, T. H.; Yellishetty, M. Challenges and Opportunities in the Removal of Sulphate Ions in Contaminated Mine Water : A Review. *Miner. Eng.* **2018**, *117*, 74–90.
- Igberase, E.; Osifo, P. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Equilibrium , Kinetic , Thermodynamic and Desorption Studies of Cadmium and Lead by Polyaniline Grafted Cross-Linked Chitosan Beads from Aqueous Solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 6–13.
- Rojas, R. Applied Clay Science Copper , Lead and Cadmium Removal by Ca Al Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *87*, 254–259.
- Rahman, M. T.; Yoshioka, T. K. S. K. T. Effectiveness of Mg – Al-Layered Double Hydroxide for Heavy Metal Removal from Mine Wastewater and Sludge Volume Reduction. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2017**.
- Etchepare, R.; Azevedo, A.; Calgaroto, S.; Rubio, J. Removal of Ferric Hydroxide by Flotation with Micro and Nanobubbles. *Sep. Purif. Technol.* **2017**.
- Baltpurvins, K. A.; Burns, R. C.; Lawrance, G. A.; Stuart, A. D. Effect of Electrolyte Composition on Zinc Hydroxide Precipitation by Lime. *Water Res.* **1997**, *31* (5), 973–980.
- Byambaa, M.; Dolgor, E.; Shiomori, K.; Suzuki, Y. Removal and Recovery of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Precipitation and Foam Separation Using Lime and Casein. *J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *11* (1), 1–9.

Separación de isómeros de metabolitos del benzo(a)pireno

Becerril Mercado José Eduardo¹, García Camacho Martha Patricia^{1*}

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 227, Edificio F2. Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, Ciudad de México, C.P. 04510, Tel: +52 (55) 56 22 38 99 ext. 44439, *e-mail: pgcllas@unam.mx

Resumen.

Algunas especies de microalgas verdes como *Selenastrum capricornutum* cuentan con enzimas oxidantes participantes en la biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). La ruta metabólica de este proceso no se encuentra aún definida, por lo que la isomería de los metabolitos primarios formados ayudaría a la identificación del sistema enzimático que utilizan estos organismos. Por lo tanto, en este trabajo se realizó la separación cromatográfica de los isómeros *cis* y *trans* del 4,5-dihidrodiol Benzo[a]Pireno y el 7,8 -dihidrodiol Benzo[a]Pireno, para encontrar cuál de ellos se favorece en el metabolismo de esta microalga

Introducción.

Los HAP cuentan con un carácter altamente tóxico y persistente ante la degradación química y biológica¹ generando una amplia distribución en el ambiente. De entre todos los HAP, es el Benzo[a]Pireno (B[a]P) el que cuenta con un mayor potencial carcinogénico². La biodegradación por ciertas especies de bacterias y hongos se ha reportado para HAPs de bajo peso molecular³ y se sabe que es a través de sistemas enzimáticos conformados por di-oxigenasas y mono-oxigenasas respectivamente, que los degradan a compuestos tales como dihidrodioles, hidróxidos y quinonas^{4,5,6}. Contrariamente, existen muy pocos estudios acerca de la degradación de HAP por microalgas y además, en éstos existe controversia acerca del sistema enzimático involucrado y por ende la identidad y ruta de degradación de los metabolitos. Un estudio propone la presencia de un sistema conformado por di-oxigenasas al detectar la producción de *cis*-dihidrodioles⁴. En otro estudio, la presencia mayoritaria de compuestos mono-hidroxilados, los ha llevado a concluir la participación de las mono-oxigenasas del sistema del citocromo P-450⁵. La inestabilidad y baja concentración de los metabolitos contribuyen a la dificultad en su análisis e identificación; una alternativa para mejorar el pre-tratamiento de muestras complejas y pre-concentración de las mismas es la Extracción en Fase Sólida (EFS), técnica utilizada para el manejo de muestras líquidas y la Dispersión de Matriz en Fase Sólida para muestras sólidas (DMFS). Entonces, para describir el sistema enzimático presente en las microalgas, el primer paso es realizar la identificación de los metabolitos de aparición temprana por medio de su isomería contribuyendo al esclarecimiento de la ruta metabólica de los HAP de alto peso molecular. Por lo tanto, en este trabajo se realizó la separación por cromatografía de líquidos de alta resolución y detección por fluorescencia de los isómeros de dos de los productos primarios de la degradación del B[a]P por microalgas verdes. Posteriormente, se expusieron cultivos al contaminante para el monitoreo de los productos de degradación y la identificación de su isomería. Por centrifugación se separó al medio líquido de la biomasa y el aislamiento de los metabolitos se efectuó por métodos de extracción (EFS y DMFS) previamente validados^{6,7}.

Experimentación

Reactivos y Materiales

Se empleó el estándar del B[a]P (Sigma Aldrich 96% de pureza PA, EE. UU.), los estándares de los metabolitos *cis* y *trans* del 4,5-dB[a]P y 7,8-dB[a]P (NCI, MO, EE. UU.). Se emplearon los disolventes metanol grado cromatográfico J.T. Baker (NJ, EE. UU.), acetonitrilo grado HPLC J.T. Baker (NJ, EE. UU.), H₂O grado cromatográfico obtenida por desionizador (Millipore, Bedford EE. UU.). La instrumentación cromatográfica constó de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución Varian 9012 con una bomba 210, una válvula de inyección manual Rheodyne 7725i con rizo de 20 µL, un detector de fluorescencia Varian ProStar 363, una tarjeta de interfase Star 800 y *software* de control y procesamiento

de datos, *Star Workstation*. Las columnas analíticas empleadas y condiciones están descritas posteriormente en la tabla 1, además se empleó una columna de guarda de acero inoxidable (20 x 2 mm) empacada con sílice C-18. En los procesos de extracción se emplearon reservorios de polipropileno de 1.5 cc y 6 cc (Varian, EE. UU.), adsorbente supeleclean LC-18 Supelco (PA, EE. UU.), filtros para reservorio de 1.5 cc y 6 cc (MA. EE. UU.). Adicionalmente se empleó la cepa pura de la microalga *Selenastrum capricornutum* (UTEX, EE. UU.).

Desarrollo experimental

Optimización de la separación de isómeros

Se realizaron disoluciones de los estándares de los dihidrodioles *cis* y *trans* del 4,5-dB[a]P y del 7,8-dB[a]P con concentraciones en el intervalo de 10 - 20 $\mu\text{g L}^{-1}$; éstas se analizaron por cromatografía de líquidos con cuatro diferentes condiciones y se obtuvieron los tiempos de retención junto con las resoluciones que ofrecían los isómeros de cada analito. Se evaluaron columnas de naturaleza variada, las cuáles son mostradas en la tabla 1. Se probó una columna con fase estacionaria quiral, dos más con fases reversas y una más con carbono grafitizado. Para cada caso se optimizaron composiciones de fase móvil que también se encuentran enlistadas en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones evaluadas para la separación de los metabolitos de aparición temprana tras la degradación de B[a]P

Condición	Columna	FM
1	Quiral Pack IC (5 μm , 4.6 mm x 250 mm)	ACN: H ₂ O 90:10
2	Eclipse XDB-C18 (3.5 μm , 4.6 mm x 150 mm)	MeOH: H ₂ O 65:35
3	Envirosep PP (5 μm , 4.6 mm x 125 mm)	MeOH: H ₂ O 65:35
4	Hypercarb	ACN 100%

Bio-ensayos de exposición

Se efectuaron ensayos de exposición en 15 mL de cultivos de *S. capricornutum* con B[a]P adicionado a una concentración de 266 $\mu\text{g L}^{-1}$ en intervalos de tiempo de 1.5, 3, 6 y 48 horas, expuestos a luz amarilla y agitación constante. Al término de la exposición, el cultivo fue centrifugado y por decantación se separó el sobrenadante del botón de la biomasa. Cada componente fue tratado por método de EFS y DMFS, respectivamente. En ambos componentes del cultivo se obtuvieron extractos que contenían a los metabolitos del B[a]P, los cuales fueron analizados por cromatografía de líquidos con la condición óptima y comparados con los resultados obtenidos previamente con las disoluciones estándar. Después de conocer el perfil de elución de los metabolitos se compararon los tiempos de retención y también se realizaron ensayos de fortificación con el fin de corroborar la identidad de los metabolitos. En estos extractos se realizaron 4 fortificaciones individuales con los metabolitos 4,5*cis/trans*-dB[a]P, 7,8 *cis/trans*-dB[a]P a 5, 10, 20 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Resultados y discusión

Condiciones óptimas para la separación de isómeros

Tras evaluar las 4 condiciones cromatográficas, se observó que la “condición 3”, proporcionó la mejor resolución entre los isómeros de cada uno de los metabolitos. La condición empleada hizo uso de una columna Envirosep PP (5 μm , 4.6 mm x 125 mm), fase móvil constituida por metanol y agua (en una proporción 65:35). Los tiempos de retención obtenidos fueron 7.43 y 7.79 min. para el 4,5 *cis*-dB[a]P, 4,5

trans-dB[a]P y de 8.60 y 11.8 min. para el 7,8 *cis*-dB[a]P y 7,8 *trans*-dB[a]P. La figura 1 muestra los cromatogramas de los metabolitos en la condición 3 y las resoluciones obtenidas en cada una de las condiciones evaluadas.

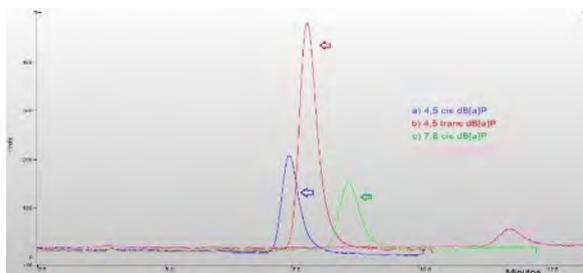


Figura 1. Se muestran los cromatogramas de: a) 4,5 *cis* dB[a]P, b) 4,5 *trans* dB[a]P, c) 7,8 *cis* dB[a]P y d) 7,8 *trans* dB[a]P todos a la concentración de 10 µg L⁻¹ obtenidos con la condición 3. La tabla incluida ofrece los valores de resolución.

Condición	Resolución		
	4,5- <i>cis</i> , 4,5- <i>trans</i> dB[a]P	7,8- <i>cis</i> , 7,8- <i>trans</i> dB[a]P	4,5- <i>cis</i> , 7,8- <i>cis</i> dB[a]P
1	0.45	0.83	0.63
2	0.48	0.90	0.44
3	0.62	3.16	1.38
4	0.00	0.00	0.00

Identificación de isomería geométrica en extractos de *S. capricornutum*

Tras el análisis de los extractos obtenidos en la exposición de las microalgas al B[a]P a diferentes tiempos de incubación, se observó que el tiempo de seis horas mostró una mayor cantidad de los metabolitos 4,5 dB[a]P y 7,8 dB[a]P, tal y como se muestra en la figura 2. Este extracto fue empleado para la determinación de la isomería geométrica de los metabolitos que forma *S. capricornutum*.

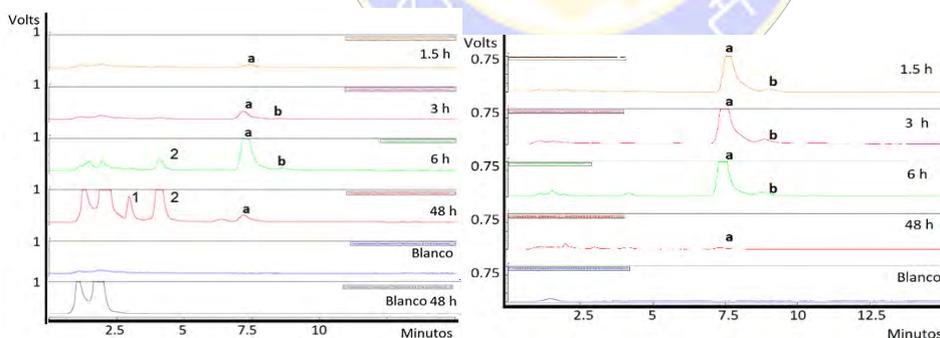


Figura 2. Cromatogramas obtenidos en los diversos tiempos de exposición de *S. capricornutum* a B[a]P. A la izquierda extracto de metabolitos obtenido del medio líquido en EFS-CLAR-FD, a la derecha extracto de metabolitos de la biomasa en DMFS-CLAR-FD. a: 4,5 dB[a]P, b 7,8 dB[a]P, 1 metabolito desconocido, 2: 9,10 dB[a]P

Al hacer la comparación de los tiempos de retención entre extractos y disoluciones estándar, se encontró mayor similitud en los tiempos de retención correspondientes a los metabolitos *cis* como se muestra en la figura 3. La identidad de los metabolitos se verificó con fortificaciones en los extractos con los metabolitos *cis* y *trans*, y fue tras adicionar los primeros que se observó que el pico cromatográfico creció de manera uniforme, lo que genera una evidencia más para identificar en los extractos los metabolitos 4,5 *cis*-dB[a]P y 7,8 *cis*- dB[a]P. Los cromatogramas se muestran en la figura 3.

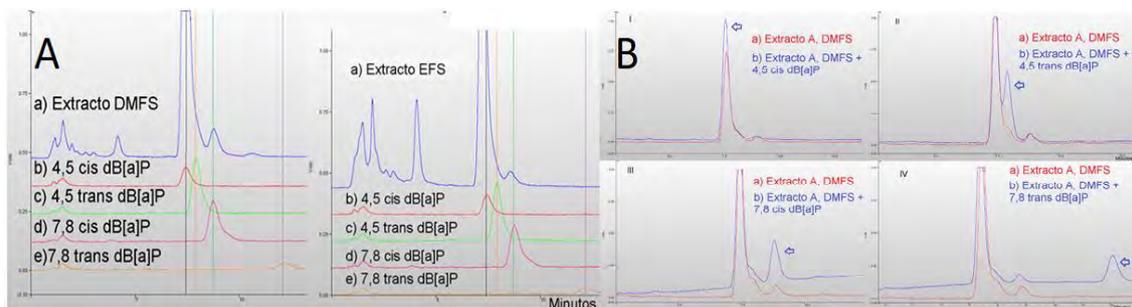


Figura 3. A) Comparación de los cromatogramas de los extractos de EFS y DMFS conteniendo a los metabolitos de B[a]P con los cromatogramas de los estándares *cis* y *trans* de los metabolitos 4,5 y 7,8 dB[a]P. Condición 3 de análisis. B) Cromatogramas de fortificación del extracto obtenido por DMFS. Concentraciones agregadas: 4,5 *cis* dB[a]P 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, 4,5 *trans* dB[a]P a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, 7,8 *cis* dB[a]P a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, 7,8 *trans* dB[a]P a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$

Conclusiones

Se determina que la isomería geométrica de los metabolitos en el proceso de degradación de B[a]P por *Selenastrum capricornutum* en los extractos provenientes del medio líquido y la biomasa son *CIS* (4,5 *cis*-dB[a]P y 7,8 *cis*-dB[a]P). Este resultado repercute acotando la búsqueda del tipo de enzima presente en el mecanismo de degradación, ya que es pertinente enfocarse en posteriores ensayos en la identificación de di-oxigenasas en los extractos algales ya que son las responsables de la formación de este tipo de metabolitos.

Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México DGAPA-UNAM proyecto PAPIIT IT202718, al CONACYT proyecto CB No. 283377 y al proyecto PAIP 50009034 de la Facultad de Química, UNAM.

Referencias

1. Suresh R., Megharaj M., 2012. Environmental Science Pollution. 2015 (22) 8876–8889.
2. Juhasz A. L. y Naidu, R., 2000. International Biodeterioration & Biodegradation. 45(1), 57-88.
3. ATSDR, 2017 https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html Consultado el 16 de noviembre del 2017.
4. Warshawsky D., Cody T., Radike M., Reilman R., Schumann B., LaDow K., Schneider J., 1995. Chemico-Biological Interactions. (97), 131-148.
5. Kee L., Luo L., Wang P., Luan T., Tam NF, 2010. Bioresource Technology. 101, 6950-6961.
6. Olmos-Espejel J., García de Llasera M., y Velasco-Cruz M., 2012. Journal of Chromatography A. 1262, 138-147.
7. García de Llasera y García Cicourel, 2017. Talanta, 165 584-592.

Monitoreo espectrofotométrico del crecimiento de *Scenedesmus acutus* en dos medios de cultivo

María del Rosario Covarrubias Herrera¹, Martha Patricia García Camacho ^{1*}, Jorge Ignacio Castro Gudiño¹.

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio 227, Edificio F2. Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, Ciudad de México, C.P. 04510, Tel: +52 (55) 56 22 38 99 ext. 44439, e-mail: *pgcllas@unam.mx, marijose@unam.mx

Resumen.

La importancia del cultivo de microalgas estriba en sus múltiples aplicaciones en las áreas biotecnológica y comercial. En particular la microalga *Scenedesmus acutus*, entre otras, es una opción atractiva en tratamientos de biorremediación, por su capacidad para degradar diferentes tipos de contaminantes y su posible contribución en tareas de protección ambiental.

Para conocer los parámetros más adecuados para su producción, se estudió la influencia de la composición de dos medios de cultivo, Bristol y Bold Basal, monitoreando su desarrollo mediante mediciones espectrofotométricas a 685 nm, como una estimación indirecta de su crecimiento, en condiciones de temperatura, iluminación y agitación controladas, a nivel laboratorio.

Introducción.

Las microalgas verdes de agua dulce pertenecen al grupo de microorganismos fotosintéticos simples, condición que permite su rápido crecimiento celular; esta actividad fotosintética ayuda a proporcionar el oxígeno necesario para la supervivencia de diversas especies animales encontradas en el ambiente acuático. Además, contribuyen a la depuración de ríos, lagos y estuarios, por lo que es factible utilizarlas en procedimientos de biorremediación¹.

Para su desarrollo requieren de elementos simples como el CO₂, nitrógeno, fósforo, potasio, magnesio y otros nutrientes como metales, a muy bajas concentraciones. Las principales formulaciones de los medios de cultivo están integradas por macronutrientes que en general se incorporan en pequeña medida en la generación de biomasa y, contribuyen principalmente en la regulación de la presión osmótica y el equilibrio de electrolitos, así como por micronutrientes, que favorecen las funciones metabólicas de los microorganismos al participar como cofactores de sus sistemas enzimáticos^{1,2}. Dependiendo del tipo de microorganismo y las condiciones experimentales de su manejo, es importante encontrar el medio de cultivo más adecuado para su desarrollo óptimo.

En nuestro grupo de trabajo se realizan estudios de biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos con microalgas, una de las cuales es *Scenedesmus acutus*³, de aquí el interés de implementar las mejores condiciones de cultivo para su crecimiento.

En este trabajo se monitoreó espectrofotométricamente el crecimiento de *Scenedesmus acutus* en dos medios de cultivo: Bristol que es el que se ha utilizado hasta el momento en el grupo de trabajo y Bold Basal, los cuales difieren fundamentalmente por la presencia de oligoelementos, en el caso de este último. Para cuantificar el crecimiento de la microalga, se midió la densidad celular de los cultivos con respecto al tiempo a una longitud de onda (685 nm), donde la clorofila presenta su máxima absorción.

También se exploró el uso de la desinfección química para el manejo de los materiales y el agua potable utilizados en la preparación de los medios de cultivo, como una alternativa a la esterilización en autoclave, pues se planea iniciar ya con el escalamiento de los cultivos algales y su posterior aplicación en bioensayos, con mayores cantidades de biomasa.

Experimentación

Reactivos y Materiales

Se utilizó una cepa pura de la microalga verde *Scenedesmus acutus*, adquirida de la Colección de Cultivos de Algas de la Universidad de Texas (UTEX, USA); Los reactivos químicos utilizados en la preparación de los medios de cultivo fueron de la marca Sigma-Aldrich, con pureza $\geq 98\%$. En la tabla 1 se muestran estos reactivos. En el procedimiento de desinfección química se utilizó hipoclorito de sodio comercial y tiosulfato de sodio pentahidratado Sigma-Aldrich, 99 % de pureza.

Se utilizaron matraces Erlenmeyer de vidrio de diferentes capacidades, para la preparación de los cultivos algales. El seguimiento de la densidad óptica de los cultivos se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV/Vis, Spectronic Genesys 10 S (ThermoScientific, USA).

Desarrollo experimental

La cepa de *Scenedesmus acutus* se cultivó en volúmenes de 100, 250, 500 y 1000 mL, realizando tres réplicas en cada caso, para cada uno de los dos medios en estudio.

Se mantuvieron en cajas de incubación, a temperatura ambiente, con lámparas fluorescentes de 14 W y fotoperíodo luz/oscuridad de 16/8 horas, con agitación orbital a 100 rpm, durante el tiempo del estudio. Los medios de cultivo se prepararon con agua potable sometida a desinfección química mediante el siguiente procedimiento: a 20 L de agua potable se agregaron 10 mL de hipoclorito de sodio comercial, dejando en exposición durante 24 h, en la oscuridad, para su mayor efectividad. Transcurrido este tiempo se adicionó 1 g de tiosulfato de sodio pentahidratado y se dejó en reposo por 24 h. Una vez finalizado este tratamiento se agregaron los nutrientes correspondientes a cada medio de cultivo (Tabla 1).

Para evaluar el efecto de la composición de los dos medios de cultivo sobre la tasa de crecimiento de la microalga, se hicieron mediciones espectrofotométricas cada 24-48 h, durante el período que duró el estudio, de aproximadamente 45 días. A esta longitud de onda se presenta la máxima absorción de la clorofila, lo que nos conduce a una estimación indirecta del crecimiento celular.

Al mismo tiempo se revisaron los cultivos continuamente para verificar cualquier indicio de contaminación.

Tabla 1. Composición y concentración salina de los medios de cultivo Bristol y Bold Basal (M)

Componente	Medio Bristol	Medio Bold
NaNO ₃	2.94x10 ⁻³	2.94x10 ⁻³
CaCl ₂ .2H ₂ O	1.70x10 ⁻⁴	1.70x10 ⁻⁴
MgSO ₄	3.04x10 ⁻⁴	3.04x10 ⁻⁴
K ₂ HPO ₄	4.31x10 ⁻⁴	4.31x10 ⁻⁴
KH ₂ PO ₄	1.29x10 ⁻³	1.29x10 ⁻³
NaCl	4.28x10 ⁻⁴	4.28x10 ⁻⁴
Na ₂ -EDTA		1.71x10 ⁻⁴
FeSO ₄ .7H ₂ O		1.79x10 ⁻⁵
ZnSO ₄ .7H ₂ O		3.07x10 ⁻⁵
MnCl ₂ .4H ₂ O		7.28x10 ⁻⁶
MoO ₃		4.93x10 ⁻⁶

Resultados y discusión

Con las lecturas de absorbancia a 685 nm se construyeron las curvas de crecimiento poblacional para determinar el medio de cultivo más apropiado. En la figura 1 se presentan estas gráficas, en función del tiempo de experimentación transcurrido, para los cultivos correspondientes a 100 y 250 mL, los cuales ejemplifican la tendencia observada en todos los volúmenes estudiados. Los cultivos de la microalga

muestran un incremento continuo de la densidad óptica, a medida que transcurre el tiempo de incubación, en las dos fuentes de nutrientes utilizadas.

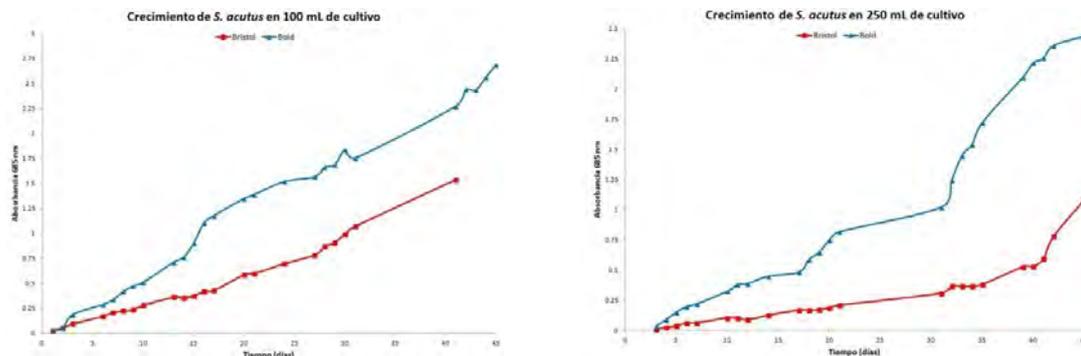


Figura 1. Comparación del crecimiento de *Scenedesmus acutus* en agua potable adicionada con medios Bristol y Bold, en volúmenes de 100 y 250 mL.

Sin embargo, se observa una evolución diferente del contenido de clorofila en los dos medios de ensayo; la velocidad de desarrollo del cultivo es diferente en cada uno; la adición de microelementos en el medio Bold Basal mostró un efecto positivo sobre el crecimiento de la microalga, con respecto al medio Bristol

utilizado como control, sugiriendo que los micronutrientes presentes en el medio Bold son los responsables de una mayor eficiencia en la reproducción de este tipo de microorganismos, al satisfacer en mayor grado sus requerimientos nutricionales.

La pregunta que ahora surge es si habría algún cambio en la eficiencia del proceso de biorremediación al aumentar la velocidad de crecimiento de la microalga. Se hace necesaria una investigación adicional para corroborar que el cambio a medio Bold Basal no afecta las características de biodegradación de contaminantes orgánicos de esta especie de microorganismo.

Por otro lado, en el laboratorio comúnmente utilizamos la esterilización de materiales y medios de cultivo en autoclave, usando agua destilada en su preparación; en el caso de este estudio, se utilizó agua potable sometida a un proceso de cloración para la eliminación de microorganismos antes de la inoculación con la microalga *Scenedesmus acutus*. Es importante resaltar que esta modificación no generó contaminación de los cultivos en el tiempo de incubación evaluado, por lo que ya es posible pasar a la etapa de escalamiento de cultivos.

Conclusiones

Se comprueba la influencia del tipo de medio de cultivo en la reproducción celular.

El tiempo de incubación y la fuente de nutrientes juegan un papel importante en el crecimiento de la microalga *Scenedesmus acutus*.

La investigación de las condiciones de cultivo de la microalga mostró, que la velocidad de crecimiento más alta se registró en los cultivos con medio Bold Basal, al presentar una mayor producción de biomasa comparado con el medio Bristol (Control), actualmente utilizado en nuestros cultivos.

Es posible cambiar la esterilización con autoclave por un tratamiento de desinfección química, con la finalidad de trabajar con volúmenes mayores de cultivos algales.

Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México DGAPA-UNAM, por el proyecto PAPIIT IT203214 y al proyecto PAIP 50009034 de la Facultad de Química, UNAM.

Referencias

1. Richmond, A., Hu, Q. 2013. Handbook of Microalgal culture: Applied Phycology and Biotechnology. Second Edition. John Wiley and Sons. USA.
2. Dreckmann, K.M., Senties, A., Núñez, M.L. (2013). Manual de prácticas de laboratorio. Biología de algas. Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México.
3. Olmos-Espejel, J.J., García de Llasera, M. P., Velasco-Cruz, M. 2012. Journal of Chromatography A. 1262, 138-147.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Concentración de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México

Claudia Adriana Martínez-Reyes¹, Jorge Luis Palma-Jaimes¹, Miguel Magaña-Reyes², Salvador Blanco-Jiménez², Víctor Hugo Páramo-Figueroa², Violeta Mugica-Álvarez¹,

¹ UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-AZCAPOTZALCO.

Av. San Pablo Xalpa 180, Reinosa Tamaulipas, 02200 Ciudad de México, CDMX.

email: adriana.martineziq@gmail.com

² Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.

Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son precursores de ozono en conjunto con los óxidos de nitrógeno, ya que forman parte de las reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo en la atmósfera. El objetivo de este trabajo fue conocer la composición y concentraciones de los COVs presentes en la atmósfera y cuantificar su potencial de formación de ozono (PFO). Se realizaron dos campañas de muestreo en dos sitios de la Ciudad de México tomando 16 muestras instantáneas por duplicado donde se identificaron y cuantificaron por medio de GC-MS. Se encontró que los alcanos contribuyen en promedio con el 76% de COVs, 13% de insaturados y 11% de aromáticos. Los COVs más abundantes en ambos sitios fueron el propano, butano, 2 metil-butano y tolueno. El contaminante que presenta mayor PFO fue el 1-buteno. La presencia de COVs en la atmósfera representa un riesgo para la salud ya que algunos de ellos son tóxicos como es el caso del benceno.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son hidrocarburos contaminantes y en conjunto con los óxidos de nitrógeno (NOx) son precursores de formación de ozono, que en altas concentraciones provocan daños al sistema respiratorio y cardiovascular, además, de que varios COVs son tóxicos que dañan la salud de los seres vivos [1].

En presencia de la radiación solar el dióxido de nitrógeno, que es un contaminante primario, se descompone fotoquímicamente generando óxido de nitrógeno (NO) y radicales oxígeno que al combinarse con el oxígeno molecular forma el ozono. El ozono es un contaminante secundario altamente activo que reacciona con el NO para descomponerse y formar nuevamente NO₂. De este modo se impide la acumulación de ozono en el aire y de ser así, la concentración de ozono sería insignificante si no se encontraran COVs en la atmósfera. Los COVs reaccionan con los radicales hidroxilo que provienen de la descomposición fotoquímica del agua, formando radicales orgánicos, tales como peróxidos, óxidos, carbonilos y superóxidos. Finalmente, estos COVs reaccionan con el NO provocando la acumulación de ozono [2].

Existen diversas fuentes de emisión de los COVs hacia la atmósfera y entre estas se incluyen las emisiones evaporativas provenientes de los automóviles, la evaporación de la gasolina, los procesos industriales, la distribución del gas licuado de petróleo (GLP) y el uso de disolventes a escala doméstica e industrial [3].

Existen varias maneras de cuantificar la reactividad atmosférica de los COVs, pero la más utilizada es la "Reactividad incremental máxima" la cual se define como el cambio real de formación de ozono en una cuenca atmosférica, esto no solo depende de que tan rápido reaccionen los COVs y de la naturaleza del mecanismo de reacción atmosférica, sino también de la naturaleza de la cuenca atmosférica donde se emite incluyendo los efectos de los otros contaminantes que están presentes [4]. El objetivo de este trabajo es determinar la concentración de COVs y el potencial de formación de ozono de los compuestos orgánicos volátiles en dos zonas de la Ciudad de México.

Metodología

Se realizaron campañas de monitoreo de COVs tomando muestras instantáneas ambientales por duplicado con canisters de acero inoxidable de 6 L en dos sitios de la Ciudad de México donde se reportan altas concentraciones de ozono, las cuales son: el Centro de la Ciudad con coordenadas 19° 25'23.4"N 99° 10'08.0"W En la Av. Chapultepec y al sur de la Ciudad en la Av. Mixcoac con coordenadas 19° 22'02.8"N 99° 10'49.9"W. Una vez finalizada la campaña de muestreo, los canisters se llevaron al laboratorio donde se realizó el análisis de los COVs de las muestras colectadas. A los canisters se les ajustó la presión por medio de un dilutor dinámico con Nitrógeno, después se conectó a un RAC de 16 posiciones, el cual es un sistema de tubos conectados a una válvula central; posteriormente una fracción de la muestra pasó a un preconcentrador que cuenta con trampas criogénicas que adsorben a temperaturas bajas de hasta 5°C a todos los COVs, excepto el metano. Después se realizó una desorción de los COVs donde se hizo pasar en un flujo pequeño de Helio a una temperatura de 20°C para obtener una mezcla más concentrada de los COVs y finalmente se inyectó automáticamente la muestra al cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Para el análisis cromatográfico con el detector de ionización de flama (FID) se utilizó el método TO-14A de la EPA donde se reajustó la presión a los canisters nuevamente con nitrógeno por medio del dilutor dinámico y se conectaron a un RAC de 9 posiciones, se transfirieron a un preconcentrador donde se realizó la adsorción/desorción de los COVs y finalmente se inyectó automáticamente al cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (GC-FID). Las concentraciones ambientales de cada COV obtenidas en el análisis se multiplicaron por su respectivo coeficiente de reactividad incremental máxima y de ese modo se obtuvieron los potenciales de formación de ozono de cada compuesto [4].

Resultados y discusión

Composición de COVs en los sitios de muestreo

En la **Figura 1** se muestran las concentraciones de los grupos de compuestos orgánicos analizados en el centro y sur de la Ciudad de México donde se aprecia que la composición de los COVs presenta algunas diferencias como una mayor proporción de alcanos en el centro que en el sur y una mayor proporción de aromáticos y alquenos al sur de la Ciudad entre los dos sitios lo que sugiere variación en las fuentes de emisión de COVs relacionadas con cada lugar.

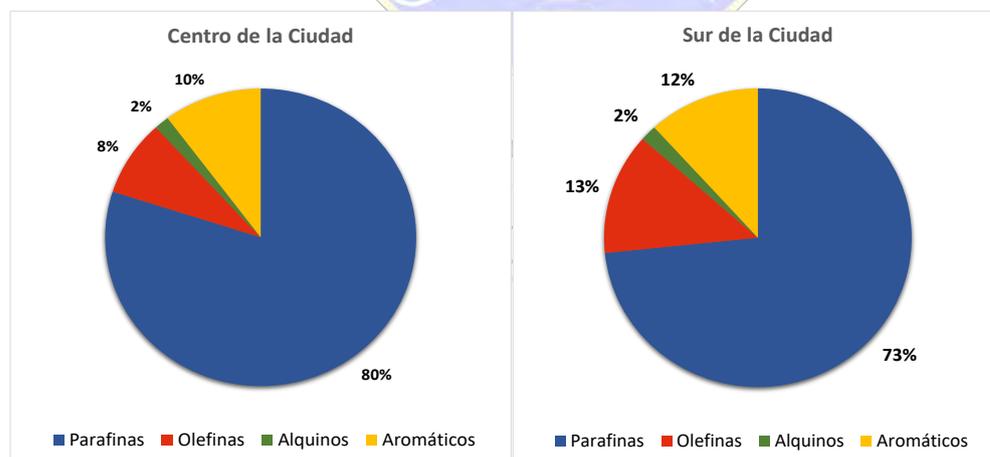


Figura 7. Composición de las emisiones de COVs en el Centro y Sur de la Ciudad de México

Concentración de COVs en los sitios de muestreo

La concentración total promedio de los 55 COVs cuantificados en el sitio del centro fue de $204 \mu\text{g m}^{-3}$, en tanto que en el sitio del sur las concentraciones fueron más del 40% más altas con $369 \mu\text{g m}^{-3}$. En la **Tabla 1** se presentan los COVs más abundantes en los grupos de compuestos alcanos, insaturados y aromáticos. El propano y butano fueron los compuestos más abundantes en los dos sitios, estos compuestos son los principales componentes del Gas LP que es el combustible residencial y de instalaciones de servicios que más se utiliza [5]. En el Inventario de Emisiones de la Ciudad de México se ha reportado que las fugas de

Gas LP tanto de los tanques residenciales como los vehículos que lo transportan son importantes fuentes de la presencia de COVs en la ciudad [6].

En cuanto a las emisiones de compuestos insaturados, el 1-buteno, etileno y acetileno son los compuestos más abundantes; el acetileno es considerado un trazador de vehículos a gasolina ya que difícilmente es emitido por otra fuente, en tanto que el 1-buteno y el etileno también se han asociado a fuentes vehiculares, mientras que el isopreno (2-metil-1-3-butadieno) se relaciona con emisiones biogénicas [7]. El tolueno es el compuesto aromático más abundante en la atmósfera seguido por la suma de los tres xilenos (orto, meta y para). De especial preocupación son las altas concentraciones de benceno presentes en la atmósfera de hasta $6.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ya que el nivel de riesgo máximo establecido por la Comunidad Europea es de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para exposición crónica es de ≥ 365 días, debido a que este compuesto es considerado cancerígeno y causante de leucemia en niños [8].

Tabla 3. Concentraciones promedio de los COVs más abundantes en $\mu\text{g m}^{-3}$

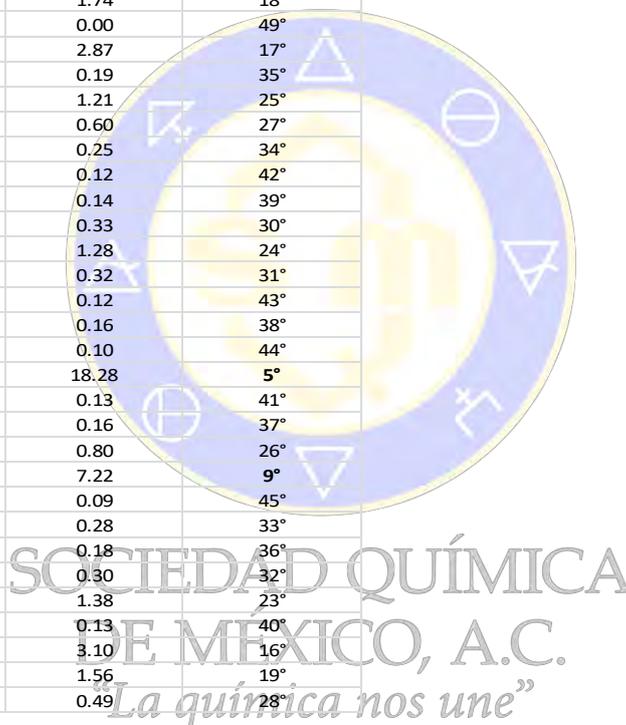
COV	Centro	Sur	COV	Centro	Sur	COV	Centro	Sur
Alcanos			Insaturados			Aromáticos		
propano	145.7	308.7	1-buteno	8.3	62.7	tolueno	29.9	22.4
butano	28.1	59.6	etileno	7.1	16.2	1,2,4-trimetilbenceno	0.0	7.1
2-metilbutano	25.4	20.1	acetileno	5.8	12.7	p-xileno	2.4	6.6
n-Hexano	16.0	10.5	isopreno	5.1	2.6	Benceno	3.6	6.0
isobutano	14.7	31.2	propileno	4.7	9.7	m-xileno	0.0	5.4
n-pentano	11.9	11.0	1-penteno	2.1	4.0	o-xileno	1.3	4.9
2 y 3-metilpentano	10.8	9.7	trans-2-buteno	1.6	1.2	etilbenceno	1.0	4.8
n-undecano	9.9	22.6	cis-2-buteno	1.3	0.7	1,3-dietilbenceno	0.0	4.3
etano	8.9	12.6	trans-2-penteno	0.7	0.0	1-etil-4-metilbenceno	0.0	4.1
2,2,4-trimetilpentano	7.9	9.7				1-etil-2-metilbenceno	0.0	3.1

Potencial de formación de ozono

Se obtuvo el promedio de las concentraciones obtenidas en los dos sitios y se multiplicó cada concentración por su respectiva reactividad incremental máxima para obtener el potencial de formación de ozono de cada compuesto, que se presentan en la **Tabla 3**. El ranking muestra que los principales compuestos que presentan una mayor reactividad en la atmósfera y promueven la formación y acumulación de ozono son el 1-buteno, etileno, propano, propileno, isobutano y butano. De estos compuestos, cuatro de ellos son olefinas reactivas presumiblemente producidas por la combustión de gasolina con altas reactividades incrementales máximas; se aprecia que el potencial de formación de ozono es mayor en el sur ya que la concentración de 1-buteno es más de 7 veces mayor que en el centro y la de etileno es más de dos veces más alta. El propano, isobutano y butano son componentes del Gas LP y aunque sus respectivas reactividades incrementales máximas no son muy altas, al mostrar altas concentraciones se encuentran en un lugar preponderante de compuestos que promueven la formación de ozono [9]. Estos resultados muestran la necesidad de controlar de manera decidida las fugas de Gas LP provenientes del manejo y transporte, lo cual redundará de inmediato en la disminución de las concentraciones de los componentes de dicho gas y por consiguiente la reducción del potencial de formación de ozono.

Tabla 3. Potencial de formación de ozono de los COVs presentes en la atmósfera de la Ciudad de México

Compuesto	Potencial	Ranking
etano	1.42	22°
etileno	47.10	2°
propano	27.11	3°
propileno	25.25	4°
isobutano	5.83	10°
butano	10.69	7°
acetileno	4.53	12°
1-buteno	64.47	1°
trans-2-buteno	4.68	11°
cis-2-buteno	3.51	13°
2-metilbutano	7.55	8°
1-penteno	3.35	14°
n-pentano	3.25	15°
trans-2-penteno	0.00	47°
isopreno	15.38	6°
cis-2-penteno	0.00	48°
2,2-dimetilbutano	0.07	46°
2,3-dimetilbutano	0.34	29°
ciclopentano	1.53	20°
2-metilpentano	1.45	21°
3-metilpentano	1.74	18°
1-hexeno	0.00	49°
n-Hexano	2.87	17°
2,4-dimetilpentano	0.19	35°
metilciclopentano	1.21	25°
Benceno	0.60	27°
2-metilhexano	0.25	34°
ciclohexano	0.12	42°
2,3-dimetilpentano	0.14	39°
3-metilhexano	0.33	30°
2,2,4-trimetilpentano ...	1.28	24°
n-heptano	0.32	31°
metilciclohexano	0.12	43°
2,3,4-trimetilpentano	0.16	38°
2-metilheptano	0.10	44°
tolueno	18.28	5°
3-metilheptano	0.13	41°
n-octano	0.16	37°
etilbenceno	0.80	26°
xilenos	7.22	9°
nonano	0.09	45°
estireno	0.28	33°
isopropilbenceno (cumeno)	0.18	36°
n-propilbenceno	0.30	32°
1,3,5-trimetilbenceno	1.38	23°
n-decano	0.13	40°
1,2,4-trimetilbenceno	3.10	16°
1,2,3-trimetilbenceno	1.56	19°
n-undecano	0.49	28°



Conclusiones

Se analizaron los COVs presentes en la atmósfera de dos sitios de la Ciudad de México. Se encontraron concentraciones alrededor de 40% más altas en el sur de la ciudad que en el centro, además de encontrar diferencias que sugieren aportaciones de distintas fuentes. Los COVs más abundantes son los alcanos en particular el propano, y butano, mientras que el 1-buteno y el tolueno fueron los compuestos más abundantes de los compuestos insaturados y aromáticos, respectivamente. De especial preocupación son las altas concentraciones de benceno encontradas en ambos sitios de 3 y 6 $\mu\text{g m}^{-3}$, en el centro y sur de la Ciudad de México, respectivamente, compuesto que, aunque tiene el lugar 27 en cuanto al potencial de formación de ozono, presenta una alta toxicidad y se ha demostrado que es precursor de leucemia en niños.

Los alquenos y los componentes de Gas LP presentaron los mayores potenciales de formación de ozono, ya que los primeros, aunque no presentan altas concentraciones tienen altas reactividades incrementales máximas, mientras que los segundos tienen altas concentraciones que forman mezclas atmosféricas que promueven la formación de ozono provocando daños a las células que cubren la nariz, garganta, bronquios y pulmones, causando irritación e inflamación afectando mas a las personas que realizan actividades físicas

al aire libre ya que los efectos son más graves debido a que se exponen al ozono por periodo prolongados. Esta situación se agrava en el sur donde las concentraciones de compuestos reactivos fueron más altos que en el centro de la ciudad.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México (SECITI) por el financiamiento del proyecto 099/2017.

Referencias

- [1] Zhang, Y., Wu, D., Yan, X., Ding, K., & Guan, Y. (2016). Integrated gas chromatography for ultrafast analysis of volatile organic compounds in air. *Talanta*, 154, 548–554. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.004>
- [2] González, F. V. de C., & Arcas, S. J. (2007). La contaminación por ozono troposférico. El caso de Motril (Granada). *Observatorio Medioambiental*, 10, 265–280. <https://doi.org/>
- [3] Zhang, Y., Wang, X., Zhang, Z., Lü, S., Shao, M., Lee, F. S. C., & Yu, J. (2013). Species profiles and normalized reactivity of volatile organic compounds from gasoline evaporation in China. *Atmospheric Environment*, 79, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.029>
- [4] Carter, W. P. (2009). Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications. *California Air Resources Board Contract*, 1–64.
- [5] PEMEX. (2007). *Hoja de datos de seguridad para sustancias químicas: gas licuado del petróleo*. Retrieved from [http://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/gas/Gas Licuado del Petróleo ASIPA.pdf](http://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/gas/Gas%20Licuado%20del%20Petróleo/ASIPA.pdf)
- [6] SEDEMA. (2014). *Inventario de Emisiones de la CDMX*. Ciudad de México.
- [7] Mugica, V., Vega, E., Sanchez, G., & Reyes, E. (2001). Volatile organic compounds emissions from gasoline and diesel powered vehicle. *Atmosfera*, 14(November 2015), 29–37.
- [8] Janitz, A. E., Campbell, J. E., Magzamen, S., Pate, A., Stoner, J. A., & Peck, J. D. (2017). Benzene and childhood acute leukemia in Oklahoma. *Environmental Research*, 158(June), 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.06.015>
- [9] Mugica, V., Sánchez, G., Vega, E., & Reyes, E. (1997). Distribución de fuentes de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ciudad de México, 1–10.

“La química nos une”

CONTENIDO

Determinación de cromo hexavalente en el suelo aledaño a fábrica curtidora en Guadalajara, Jalisco ...	496
Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua	500
Evaluación del método capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) por análisis por inyección en flujo.	503
Extracción de Ru (III) usando membranas poliméricas de inclusión	507
Estudio de especiación, por espectrofotometría y fotoluminiscencia UV-visible del 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahydrofuran-2-il) metil)- 6,7-dihidro-5H-pirrol[3,4-b]piridin-5-ona.....	510



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Determinación de cromo hexavalente en el suelo aledaño a fábrica curtidora en Guadalajara, Jalisco

Salazar Guzmán Antonio¹, Campos Camacho Sandra Patricia¹, Coral Jaime Patricia Elizabeth¹, Pizano Prado Orlando Joaquín¹, Vela Mora Diego Alejandro¹, Soltero Sánchez Jazmín del Rocío², Villanueva García Ramón Sebastián², Figueroa Ochoa Edgar Benjamín², Soto García Víctor Manuel², Chávez Hernández Karina Viridiana²

¹ Departamento de Farmacobiología, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, CP: 44430 Guadalajara, Jal.

² Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Olímpica, CP: 44430 Guadalajara, Jal.

antonio98salazar@hotmail.com, jazmin.soltero@hotmail.com

Resumen

La utilización de dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-II}$) en la industria curtidora representa un peligro grave a la salud y al medio ambiente, ya que parte de estas sales altamente contaminantes llegan al suelo y agua por medio de los residuos del proceso de curtido. En el organismo el cromo hexavalente se reduce a Cr III generando intermediarios muy reactivos (Cr IV y Cr V) que tienen capacidad de alterar el ADN celular, causando mutaciones. Esta investigación se centra en la cuantificación del Cr VI en el suelo aledaño a una fábrica curtidora de la colonia Belisario Domínguez de Guadalajara; a través de un análisis espectrofotométrico por colorimetría. Las concentraciones obtenidas de cromo hexavalente en esta investigación no superaron los límites máximos permisibles planteados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Introducción

La contaminación por metales pesados en México es un problema que va en aumento. Entre los metales más contaminantes en el país dado su toxicidad y abundancia se encuentra el cromo. El Cromo es un elemento toxicológicamente muy importante, es un metal pesado, sin embargo, su peligrosidad depende del estado de oxidación en el que se encuentra. El cromo puede ser encontrado principalmente en tres formas, como Cr II, Cr III y Cr VI, siendo estos últimos los más destacados.

Por un lado, está el Cr VI, el cual es un oligoelemento esencial para el organismo humano que resulta indispensable en el metabolismo de la insulina, la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos; además de que desempeña un papel importante en diferentes reacciones enzimáticas. Por otra parte, tenemos al Cr VI, o cromo hexavalente, metal de elevada toxicidad que trae consigo un amplio abanico de percances, como lo son: erupciones en la piel, irritación de garganta y nariz, llagas nasales y perforación de tabique, y en los casos más graves cáncer, especialmente de pulmón y de estómago

Los derivados del Cromo hexavalente penetran el organismo por cualquier vía, principalmente la oral, la respiratoria y la dérmica, mientras que el Cr III tiene una absorción más pobre. Una vez que se absorbió el Cr VI es tomado por los eritrocitos y es integrado a otras células. A partir de ahí se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñones e hígado.

El cromo hexavalente es metabolizado en seguida y se reduce intracelularmente a Cr III a nivel de núcleo y mitocondria, sin embargo, este proceso genera intermediarios muy reactivos tales como el Cr IV y Cr V, los cuales son muy susceptibles de alterar el ADN y son estas alteraciones las que devienen en la degeneración maligna de las células (Cuberos *et al.* 2009).

El cromo generalmente no permanece en la atmósfera, sino que se deposita en el suelo y el agua. Existen antecedentes, principalmente en otros países, de estudios en los que cuantificaron cromo en aguas residuales, sin embargo, los análisis realizados en tierra eran prácticamente nulos, es por eso que para este

trabajo se analizó cual sería el lugar más propicio para encontrar este contaminante en el suelo, y finalmente se eligió el suelo aledaño a una curtiduría.

Una curtiduría o tenería es la industria que se dedica a someter las pieles a diversas técnicas y sustancias con el fin de convertirlas en cuero. En México, la industria de la curtiduría es una de las que más aporta a la contaminación por este elemento, debido al uso de sales de cromo tales como dicromatos alcalinos y sulfato de cromo III para el procesado de las pieles, por ser un método eficiente y rápido (Covarrubias y Cabriales, 2017); sin embargo, el uso de esta técnica presenta el inconveniente de que parte del curtiente no se fija y permanece en los reflujos y los lodos de depuración, convirtiéndose finalmente en la carga residual de la tenería (Chávez, 2008. En México el 80% de las curtidurías utilizan todas las fases del proceso de producción, y el índice de descarga está en el rango de 29 - 96 L de aguas residuales por kg de materia prima. (Mijaylova *et al.*, 2003).

El presente proyecto se llevó a cabo tomando muestras de suelo en la zona residencial de la colonia Belisario Domínguez, área contigua a una curtiduría en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, México, con el fin analizar la concentración de Cr VI y compararla con los límites establecidos por la Normatividad Oficial, para de este modo determinar si los vecinos se encuentran expuestos a algún riesgo por el depósito de cromo hexavalente en el suelo de la zona.

Objetivos

- Cuantificar a través de espectrofotometría visible la concentración de cromo hexavalente en el suelo de las zonas aledañas a curtiduría de la colonia Belisario Domínguez en Guadalajara.
- Efectuar un análisis comparativo de los resultados obtenidos con la normativa vigente del país.

Metodología

El estudio de la cuantificación de Cr VI, es de carácter descriptivo y fue realizado en los suelos aledaños a una fábrica curtidora en la zona residencial de la colonia Belisario Domínguez de Guadalajara Jalisco. El muestreo fue exploratorio en el área urbana seleccionada, de acuerdo con la NMX-AA-132-SCFI-2016 "Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra", la cual establece como mínimo seis puntos de muestreo superficial y uno de pozo vertical. La cuantificación de Cr VI se realizó mediante análisis de espectrofotometría de luz visible con una longitud de onda de 540 nm de acuerdo a los criterios establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

La primera etapa del proyecto consiste en determinar de forma cualitativa los cationes presentes en las muestras del suelo. Se colocaron 5g de cada muestra en 50 mL solución de HNO₃ a fuego directo hasta hervir, posterior se enfría y se colocan en tubos de ensayo agregando NH₄Cl y NH₄OH hasta un vire a color naranja, por medio centrifugación se obtiene el precipitado y posteriormente se agregan 10 gotas de NaOH 4M, 5 ml de H₂O₂ y se colocan nuevamente a fuego directo hasta hervir. Finalmente, se agrega por goteo Pb(CH₃COO)₂ y CH₃COOH en partes iguales hasta la formación de un precipitado amarillo pálido, el cual nos indica la presencia de PbCrO₄, que comprueba la existencia de Cr VI en las muestras.

La segunda etapa es de carácter cuantitativo de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, se realiza una digestión alcalina de la muestra de suelo por 1 h, con tres réplicas de cada muestra positiva del análisis cualitativo, la solución es filtrada y se ajusta el pH en el intervalo de 7.5 a 8, posteriormente se aforar con agua destilada hasta 50 mL. A cada solución se le agrega 1 mL de difenilcarbazida y 1mL de H₂SO₄ al 10%, hasta lograr un vire a color violeta. Finalmente se realiza el análisis por espectrofotometría de luz visible a una longitud de onda de 540 nm, la cual es adecuada para obtener la mayor absorbancia cuando se tiene el complejo creado por la difenilcarbazida con el Cr VI. Previamente se realiza la curva de calibración a las concentraciones de 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 ppm de cromo en el estándar K₂Cr₂O₇, mediante la Ley de Beer – Lambert, las soluciones para la curva de

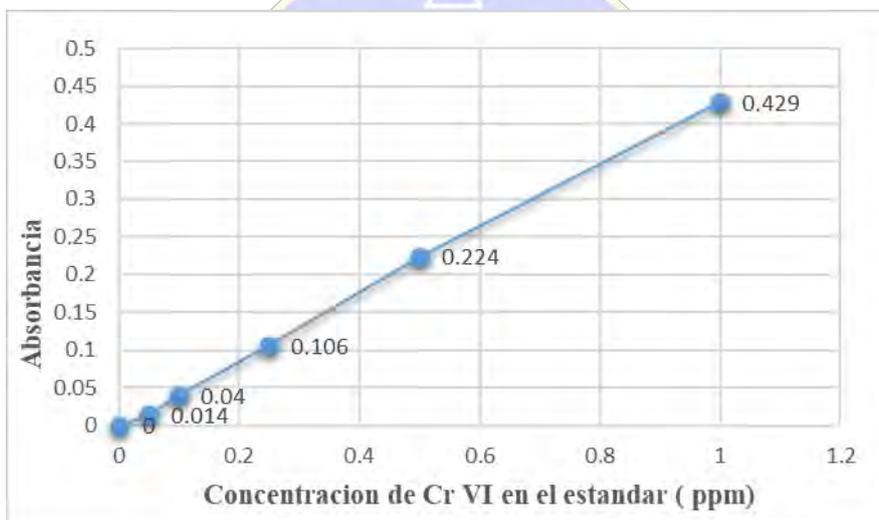
calibración fueron tratadas de manera similar que las muestras con difenilcarbazida y H₂SO₄, para la cuantificación de Cr VI en las muestras de suelo.

Resultados y discusión.

El análisis cualitativo, demostró que de las muestras analizadas únicamente tres de ellas formaron un precipitado de color amarillo pálido, lo cual es indicativo de la presencia de Cr VI. Posteriormente se realiza el análisis cuantitativo a estas muestras con base a la curva de calibración del estándar la cual tiene un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9991$. Del análisis cuantitativo es posible apreciar que las tres muestras analizadas contienen la presencia de Cr VI, sin embargo, únicamente una muestra arrojó valores homogéneos de la concentración del Cr VI.

Para la curva de calibración se preparó una solución madre donde 14 mg de K₂Cr₂O₇ se aforaron en 50 ml de agua destilada, esta solución contenía 49.4935 µg de Cr VI/ ml (ppm). Después se disminuyó la concentración, preparando otra solución de 2.5 µg de Cr VI/ ml en un matraz de aforo (50 ml), Tomando 2.52 ml de la solución madre.

Con esta nueva solución madre de 2.5 µg de Cr VI/ ml se prepararon los estándares en matraces de aforo (25 ml), las concentraciones de los estándares fueron de 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 ppm de cromo VI.



GRAFICA 1: Curva de calibración

Esta es la ecuación de la recta, la cual obtuvimos con base a la curva de calibración: $y = 0.4351x - 0.0023$. Conociendo el valor de la absorbancia de la muestra, nosotros podremos conocer la concentración del analito.

$$x = \frac{y + 0.0023}{0.4351}$$

En donde:

x = Concentración de Cr VI en analito (mg Cr VI /L)

y = Absorbancia de la muestra

$$C_m = \frac{x}{M/0.05 L}$$

En donde:

x = Concentración de Cr VI en analito (mg Cr VI /L)

C_m = Concentración de cromo en muestra de tierra (mg Cr VI /kg tierra)

M = Muestra pesada (Kg)

TABLA 1: Cálculos de concentración de Cr VI en las muestras

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr ⁺⁶ mg/L	Peso de la muestra de tierra (kg)	Concentración de Cr ⁺⁶ en muestra de tierra (mg Cr ⁺⁶ /kg de tierra)
1 ^a	0.15	0.3500	0.0012499	14.0011
1B	0.167	0.3891	0.0012499	15.5652
1C	0.123	0.2880	0.0012508	11.5126

Tomando en cuenta que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 estipula que para el suelo de uso residencial, comercial o agrícola la concentración máxima de Cr VI no puede ser mayor a 280 mg de Cr por kg de tierra, se puede comprobar que los valores obtenidos (TABLA 1) son claramente todos inferiores al límite permisible establecido por la normatividad oficial. A pesar de la presencia de la fábrica curtidora, la zona donde se tomó la muestra no cataloga como zona industrial, debido a la presencia de residencias aledañas

Aunque las investigaciones mostraron que el cromo hexavalente tendría mayor disponibilidad en el suelo debido a su inestabilidad en el aire, es posible que la mayor cuantía de cromo VI esté presente en el agua por ser la principal vía de desecho para la industria curtidora.

Resultados similares se encontraron en un estudio realizado en Ciudad Juárez, México en 2004 donde se realizó la determinación de cromo hexavalente en suelos residenciales por Espectrofotometría de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo, en donde los resultados se encontraban por debajo de la NOM, con la variante de que se llevó a cabo en una zona exclusivamente residencial.

Conclusión

A partir de los resultados obtenidos, se comprobó que el suelo aledaño a la curtiduría en la colonia Belisario Domínguez en Guadalajara, Jalisco, cumple con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 en relación a la concentración de cromo hexavalente, presentando valores por debajo del límite permitido, por lo que no representa un riesgo serio para la población de la zona. Es recomendable realizar una prueba de Cr VI y otros metales en las aguas residuales de la industria curtidora.

Bibliografía

- Chávez, Á. (2011). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41-49
- Covarrubias, S., Peña Cabriales, J. (2017). CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS EN MÉXICO: PROBLEMÁTICA Y ESTRATEGIAS DE FITORREMEDIACIÓN. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- Cuberos, E., Rodríguez A., Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia., *Revista Salud Pública*, 11(2): 278-89.
- Mijaylova, P., López, S., Cardoso, L., Ramírez, E. (2003). TRATAMIENTO DE EFLUENTES DEL PROCESO DE CURTIDO AL CROMO. *Ingeniería Hidráulica en México*. Jiutepec, Morelos, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, 18(1): 21-37.
- “Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra” Norma Mexicana. NMX-AA-132-SCFI-2006, Diario Oficial de la Federación. México, 2006
- “Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.” Norma Oficial Mexicana. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Diario Oficial de la Federación. México, 2004.

Diseño de una técnica electroquímica para la determinación de Cr(VI) en muestras de agua

T. Alexandra Ferreira¹, José A. Rodríguez^{1*}, Carlos A. Galán-Vidal¹, Yolanda Castrillejo², Enrique Barrado²

¹ Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la reforma, Hidalgo, México;

² Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid. Paseo de Belén 7, 47011, Valladolid, España

E-mail: josear@uaeh.edu.mx, alexandrafg21@gmail.com

Los poli(líquidos iónicos) poseen propiedades fisicoquímicas adecuadas para la retención de Cr(VI) mediante intercambio aniónico, por lo que se propone la modificación de un electrodo serigrafado empleando un adsorbente magnético recubierto con cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio). La determinación se lleva a cabo en un sistema electroquímico en flujo mediante AdCSV. El sistema propuesto permite realizar el cambio del electrolito soporte durante las etapas de adsorción y redisolución deteniendo el flujo al momento de la determinación. Se evalúan los parámetros: pH del electrolito, velocidad de flujo, volumen de muestra y cantidad de adsorbente y bajo condiciones óptimas el método propuesto permite la detección de Cr(VI) por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la OMS con sensibilidad y selectividad adecuadas.

Introducción

El Cr(VI) es un elemento carcinogénico y mutagénico y debido a su solubilidad en agua se encuentra biodisponible. Las técnicas electroquímicas plantean una opción viable para la determinación de Cr(VI) ya que son simples, sensibles, requieren instrumentación menos costosa que la mayoría de las técnicas instrumentales convencionales y permiten la especiación de los estados de oxidación sin realizar un tratamiento previo de la muestra [1]. Se ha descrito la aplicación de técnicas de redisolución para la determinación de Cr(VI), lo que comúnmente involucra el uso de sistemas en discontinuo ya que el tiempo de contacto es un factor importante para la eficiencia del proceso. Las técnicas de determinación en continuo poseen una mayor flexibilidad en cuanto al volumen de muestra que puede ser introducido al sistema, lo que permite optimizar el tiempo de contacto con el analito y con ello incrementar la sensibilidad. Dentro de los métodos de determinación en continuo, ha sido descrito muy poco para su aplicación en el análisis de Cr(VI); sin embargo, se han implementado técnicas electroquímicas con electrodos de mercurio [2] acopladas a técnicas de FIA y de determinación en continuo para la determinación de otros metales. En este proyecto se propone el uso de AdCSV para la determinación en línea de Cr(VI) haciendo uso de poli(líquidos iónicos) para modificar el electrodo de trabajo, ya que poseen la capacidad de actuar como intercambiadores iónicos al ser usados como adsorbentes para Cr(VI). Por otro lado, se lleva a cabo la integración de partículas magnéticas en el sólido adsorbente para incorporar y renovar el adsorbente en el sistema electroquímico de manera sencilla con la manipulación de un campo magnético externo, aumentando la eficiencia del proceso.

Experimentación

Síntesis del adsorbente cloruro de poli(1-alil-3-metilimidazolio) magnético

El adsorbente empleado se sintetiza en dos etapas. La primera de ellas consiste en la obtención de magnetita mediante co-precipitación. Una vez obtenido el núcleo magnético, éste se recubre con la fase polimérica. Para ello se dispersa la magnetita en 15 mL de metanol y se transfiere a un matraz balón. Se añaden 4 mmol de etilenglicol dimetacrilato y 2 mmol de cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio. Se adicionan 0.5 mmol de Na₂S₂O₈ como iniciador radicalario y el sistema se coloca a reflujo empleando un baño de agua, se realiza

una rampa de temperatura de t.a. a 60°C durante las primeras dos horas de reacción, para posteriormente mantener la temperatura constante (60°C) durante dos horas para la obtención del adsorbente Fe₃O₄-IL.

Determinación electroquímica de Cr(VI)

La muestra y el electrolito soporte se hacen pasar a través de una celda de choque frontal de metacrilato (Dropsens, modelo DRP-FLWCL). En la figura 1 se muestra el sistema propuesto para la determinación en línea de Cr(VI), para lo cual se utiliza un Bipotenciostato μ Stat 200 de Dropsens (Asturias, España). Para la modificación del electrodo de trabajo se adicionan 10 μ L de una dispersión acuosa del adsorbente magnético (1.0 mg mL⁻¹) en presencia de un campo magnético externo.

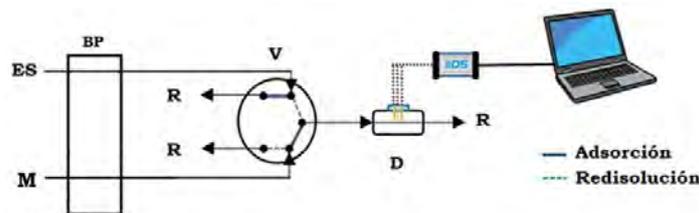


Figura 1. Sistema propuesto para determinación en línea. ES: electrolito soporte Britton-Robinson H₃BO₃, H₃PO₄ y CH₃COOH (todos 0.01 M) y NaCl 0.1 M, M: muestra, BP: bomba peristáltica, V: válvula de inyección, R: residuos, D: detector

El proceso de determinación de Cr(VI) consta de dos etapas:

- Etapa de adsorción: La válvula de inyección se coloca en posición de adsorción y 5 mL de la solución de Cr(VI) se hacen pasar a través de la celda electroquímica con una velocidad del flujo de 0.5 mL min⁻¹ aplicando un potencial de corriente nula. Bajo estas condiciones la especie de Cr(VI) (HCrO₄⁻) es intercambiada por los iones Cl⁻ contenidos en la fase polimérica del adsorbente.
- Etapa de redisolución: Una vez concluido el tiempo de adsorción, la válvula se cambia a posición de redisolución y se hace pasar el electrolito soporte (Britton Robinson pH=2.5±0.2) a través de la celda durante 30 s, permitiendo la desorción del Cr(VI) para facilitar el transporte de masa hacia la superficie del electrodo. Posteriormente se detiene el flujo y se aplica un barrido de potencial en sentido catódico (0.6 a -0.6 V vs Ag) empleando voltamperometría diferencial de pulsos. Al finalizar el análisis el adsorbente se renueva retirando el campo magnético externo.

Discusión de resultados

Caracterización del adsorbente

La evaluación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los sólidos se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se observa una banda característica a 560 cm⁻¹ para la vibración de flexión del enlace Fe-O. La reacción de polimerización en el sólido recubierto genera la presencia de bandas en 1137 cm⁻¹ y 1722 cm⁻¹ correspondientes a grupos C-O-C y C=O debidos al uso de EGDMA como agente entrecruzante. Además se observa una banda a 1635 cm⁻¹ característica del enlace doble C=C del anillo del imidazolio [8], lo que confirma la presencia del mismo en la estructura polimérica. La morfología de las partículas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La micrografía de la Fe₃O₄ (Fig. 2a) muestra la formación de partículas esféricas. Las micrografías obtenidas luego de la reacción de polimerización (Fig. 2b) indican la formación de un recubrimiento polimérico sobre agregados de partículas magnéticas.

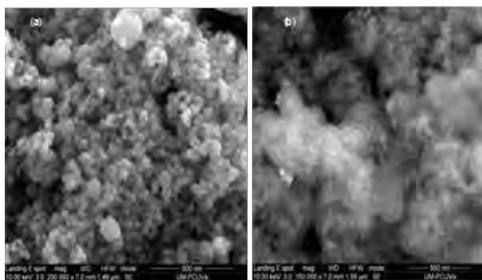


Figura 2. Micrografías de SEM obtenidas para los adsorbentes (a) Fe_3O_4 y (b) el adsorbente con el recubrimiento polimérico

Determinación de Cr(VI) mediante AdCSV en un sistema en continuo

Para la optimización del método se realizó un diseño de parámetros de Taguchi L9 (3^4) en el que se evaluó la: velocidad de flujo, el volumen de muestra la cantidad de adsorbente y el valor de pH a tres niveles, cada experimento se realizó por triplicado empleando una concentración de Cr(VI) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Los parámetros óptimos obtenidos fueron: velocidad de flujo de 0.5 mL min^{-1} , volumen de muestra de 5 mL, cantidad de adsorbente de $10 \mu\text{g}$ y valor de pH de 2.5. La velocidad de flujo y el volumen de la muestra se relacionan directamente al tiempo de contacto del adsorbente con el analito, si la velocidad de flujo es muy grande y el volumen de la muestra es pequeño, el tiempo de contacto será insuficiente y por lo tanto la cantidad de cromo adsorbida en la superficie será pequeña y en consecuencia se obtiene una menor respuesta analítica. En cambio, si la velocidad del flujo es muy pequeña y el volumen es elevado, el tiempo de contacto será demasiado largo, llegando a la saturación del adsorbente. En cuanto a la cantidad de adsorbente, a menor cantidad de sólido en la superficie del electrodo mejora la difusión del analito, mejorando así la respuesta analítica. El valor óptimo de pH del electrolito soporte tiene influencia sobre la carga del adsorbente, grado de ionización y especiación del metal en solución [10]. Una vez optimizadas las condiciones experimentales para la determinación, se realizaron las líneas de calibrado haciéndose las determinaciones por triplicado. Se evaluó el efecto de la matriz en la determinación de Cr(VI), en: agua destilada, agua desionizada y agua potable, observándose una disminución en la sensibilidad al emplear agua potable como matriz. Debido a esta disminución en la sensibilidad se decidió realizar la determinación de Cr(VI) en las muestras empleando el método de adición patrón. La precisión fue evaluada en términos de repetitividad y reproducibilidad. La determinación muestra buena repetitividad, con un % RSD de 0.6% y buena reproducibilidad con un %RSD menor al 4.2%. La selectividad del método se evaluó en presencia de iones interferentes y así mismo se realizó la evaluación de la exactitud y precisión del método obteniendo resultados adecuados para la determinación en muestras de agua potable.

El método propuesto es una optativa viable para la determinación en continuo de Cr(VI) permitiendo la detección de concentraciones por debajo del límite máximo permisible (LOD $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$) establecido por la Organización Mundial de la Salud ($50 \mu\text{g L}^{-1}$). El método propuesto se aplicó a 10 muestras de agua potable y los resultados obtenidos fueron comparados con la metodología oficial (NMX-044-SSA1-1994) sin encontrar diferencias significativas.

Referencias

- [1] Ouyang, R., Zhang, W., Zhou, S., Xue, Z., Xu, L., Gu, Y., Miao, Y., Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI). *Electrochim. Acta* 113 (2013) 686-693.
- [2] T.A. Ferreira, J.A. Rodríguez, C.A. Galán-Vidal, Y. Castrillejo, E. Barrado, *Talanta*. 183 172-176 (2018).
- [3] Al-bishri, H. M., Abdel-Fattah, T. M., Mahmoud, M. E., Immobilization of [Bmim+Tf2N-] hydrophobic ionic liquid on nano-silica-amine sorbent for implementation in solid phase extraction and removal of lead. *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 1252-1257.

Evaluación del método capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) por análisis por inyección en flujo.

Willmann Antonio Jiménez Morales, María del Pilar Cañizares Macias.

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria 04510. Ciudad de México, México.

qfb.willmann.antonio@gmail.com

Resumen

El método ORAC (capacidad de absorción de radicales libres de oxígeno) permite comparar alimentos de naturaleza muy diversa en cuanto a su riqueza antioxidante, dicho ensayo es la forma más empleada de evaluar la actividad antioxidante de alimentos. En este trabajo se desarrolló una metodología por análisis por inyección en flujo (FIA) para determinar la capacidad antioxidante de ácido cafeico, ácido gálico, ácido tánico y Trolox usando el principio del ensayo ORAC. Los resultados mostraron una correlación, superior a 0.995, entre el método ORAC en lote y el método propuesto, disminuyendo el tiempo de análisis de 90 min a 2 min.

Introducción

El consumo de alimentos ricos en antioxidantes desempeña un papel importante en el mantenimiento de la salud y en la prevención de enfermedades¹. Estudios epidemiológicos han demostrado una asociación inversa entre la ingesta de antioxidantes de frutas y verduras, y la morbilidad y mortalidad por enfermedades coronarias² y cáncer³. Se han introducido una serie de ensayos para determinar la actividad antioxidante total (capacidad acumulativa de los componentes de los alimentos para eliminar radicales libres) de extractos, bebidas y alimentos⁴. El ensayo ORAC (capacidad de absorción de radicales libres de oxígeno) es el método más utilizado para determinar capacidad antioxidante por su alta sensibilidad, precisión y reproducibilidad. Dicho ensayo mide la actividad antioxidante de un analito contra el radical peroxilo, inducido por el dihidrocloruro de 2,2'-azobis-(2-amidino-propano) (AAPH), a 37 ° C. La fluoresceína se usa como analito de referencia fluorescente y la pérdida de fluorescencia es un indicador de degradación de la reacción con el radical peroxilo. La concentración de antioxidante es calculada en relación con la reactividad de un estándar antioxidante analizado en las mismas condiciones, generalmente Trolox.

Debido a que las técnicas en lote requieren mucho tiempo de análisis y equipos especiales, en este trabajo se implementó el ensayo ORAC a un sistema de inyección en flujo, con la finalidad de obtener una técnica sencilla, sensible y rápida. La metodología se basó en la inyección directa de la fluoresceína y el antioxidante de interés, en un flujo de solución de AAPH. El método se evaluó con ácido cafeico, ácido tánico, ácido gálico y Trolox y los resultados se compararon con los obtenidos en lote.

Parte experimental

Reactivos

El ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilroman-2-carboxílico (trolox), ácido cafeico, ácido tánico, fluoresceína y 2,2'-azobis(2-metilpropianamidino)dihidroclorado (AAPH) se adquirieron de Sigma - Aldrich. Las soluciones madre de los fenoles, tanto para el análisis por flujo continuo como en lote, fueron de 0.2 mmol/L en 10 % de etanol, con excepción de ácido tánico que se preparó con agua destilada. Las soluciones se almacenaron a 4 °C durante 1 mes.

Método ORAC por análisis por inyección en flujo

Con base en la metodología ORAC propuesta por Rojas y Cañizares en 2013 para determinar la capacidad antioxidante en extractos de vainilla⁵, se propuso la adaptación de dicha metodología a un sistema de análisis por inyección en flujo (figura 1). Las soluciones de trabajo de ácido cafeico y ácido tánico se

prepararon diariamente disueltas en agua destilada a concentraciones de 1.1–5.5 $\mu\text{mol/L}$ y las de Trolox entre 1.0 y 7.0 $\mu\text{mol/L}$. Se preparó una solución madre de fluoresceína (0.6 mmol/L) disuelta en solución amortiguadora de fosfatos 0.05 mol/L pH 7 (SAF); a partir de ésta se preparó un estándar de 301 nmol/L. La solución portadora fue AAPH 0.11 mol/L en SAF. Por medio de una válvula de inyección (Rheodyne) se inyectaron 150 μL de una mezcla de fluoresceína y antioxidante (SAF para el blanco), que confluyeron previamente en el punto A de la configuración de la Figura 1, con el reactivo AAPH (radical) que actuó como portador a un caudal de 0.25 mL/min. La reacción se llevó a cabo en la celda de extracción la cual estaba acondicionada a 37 °C y tenía una membrana de polietileno de 0.45 μm con el objetivo de eliminar el N_2 que se forma durante la reacción evitando que éste llegara al detector de fluorescencia (PMT-FL FIAlab configurado a 486 nm, λ excitación, y 500 nm, λ emisión). La señal obtenida (pico) estaba formada por dos partes: una señal positiva y una negativa. La señal negativa es la parte central del análisis, debido a que en esta zona es donde podremos medir la capacidad antioxidante. Cuando se introduce el antioxidante al sistema la parte negativa del pico va disminuyendo cuando incrementa la concentración del antioxidante.

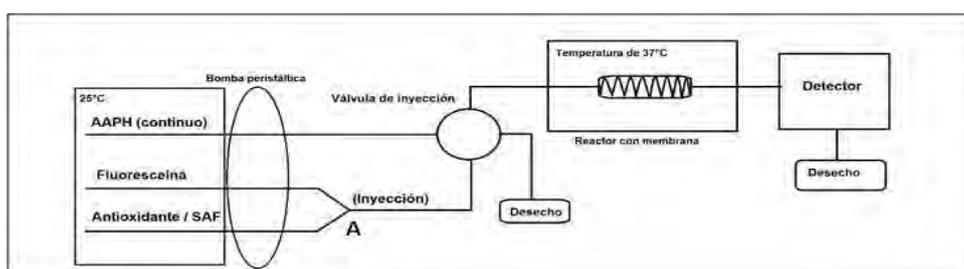


Figura 1.-Configuración FIA para determinar la capacidad antioxidante por el método ORAC.

Método ORAC en Lote

Para el análisis en lote se utilizó un detector de fluorescencia en microplaca Cytation 3 Biotek bajo una temperatura programada de 37°C. Las soluciones de trabajo de ácido cafeico y ácido tánico se prepararon diariamente en un intervalo de concentraciones de 1.11 a 5.5 $\mu\text{mol/L}$. Las soluciones de trabajo de Trolox fueron de 10 a 50 $\mu\text{mol/L}$. a partir de la solución madre de fluoresceína (0.3 mmol/L) la solución de trabajo 50 nmol/L en SAF 0.075 mol/L pH 7. Se usó AAPH a 0.153 mol/L en SAF. El análisis se hizo por triplicado: 25 μL de antioxidante, 25 μL de AAPH y 150 μL de fluoresceína; la placa se colocó en el equipo de fluorescencia por un tiempo de 90 minutos para su medición.

Resultados y discusión

Método ORAC por FIA

En la figura 2 se muestra la señal analítica obtenida por la metodología propuesta. Para determinar la capacidad antioxidante se utilizó la parte negativa de la señal, ya que debido a la dispersión de la fluoresceína y la muestra (esquema de dispersión mostrado en la parte inferior izquierda de la Figura 2), es en la zona de la cola del bolo inyectado donde el AAPH reacciona con la zona más diluida de fluoresceína y el polifenol puede retardar la oxidación de la fluoresceína dependiendo de la capacidad antioxidante del fenol. Mientras menos sea la bajada de esta zona del pico mayor capacidad antioxidante del fenol. El transporte por difusión debido a la formación de gradientes de concentración (horizontales y/o verticales) representado en la figura 2, es lo que nos permite cuantificar la reacción en la zona más diluida del bolo de inyección, sin la necesidad de requerir un decaimiento total de la señal analítica. Para determinar la actividad antioxidante se utilizó el método de trapecios formados por dos valores de la función en los extremos del subintervalo ($\Delta x=10$ seg).⁶

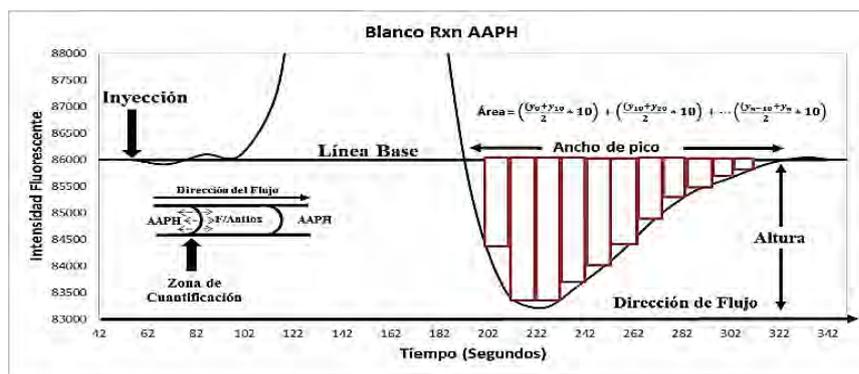


Figura 2.- Aspectos a destacados de la señal obtenida en la configuración FIA.

La curva de calibración para Trolox por FIA presentó una R^2 de 0.9915 con una ecuación de la recta $y = 11,877 \pm 658.661(x) + 70,714 \pm 2,945.62$. La curva de calibración para Trolox por lote tuvo una R^2 de 1 y una ecuación de la recta $y = 121764 \pm 1051.7(x) + 648767 \pm 34881.0$. Ambas curvas nos permitieron realizar el cálculo de equivalentes Trolox para cada método.

Correlación entre el método FIA propuesto y el método convencional en lote.

Para cada polifenol evaluado se realizaron gráficos de áreas obtenidas por el método FIA vs áreas obtenidas en lote, dichos gráficos presentaron una correlación cercana al 99% dando una R^2 de 0.9959 para ácido cafeico y R^2 de 0.9895 para ácido tánico, debido a esta correlación se pudo calcular la capacidad antioxidante que daría por lote partiendo de los resultados por FIA y compararlos con los resultados experimentales en lote. Para este cálculo se siguió el siguiente procedimiento para cada polifenol: 1) se graficaron las áreas experimentales obtenidas en lote contra las áreas experimentales obtenidas por FIA; 2) se determinó la ecuación de la recta del gráfico área por lote vs área por FIA; 3) se calculó el área teórica en lote a partir del área obtenida experimentalmente por FIA; 4) el área teórica en lote se interpoló en la curva de calibración experimental de Trolox por lote. En la Tabla 2 se muestran los resultados calculados Trolox a partir de los datos por FIA para ácido cafeico y ácido tánico y los resultados obtenidos experimentalmente por lote.

Tabla 2.-Comparación de valores equivalentes trolox del método en lote y el calculado a partir de FIA

[μM]	Ác. Cafeico			Ác. Tánico		
	Calculado [μM]Eq. Trolox	Experimental [μM]Eq. Trolox	Error (%)	Calculado [μM]Eq. Trolox	Experimental [μM]Eq. Trolox	Error (%)
3.33	14.65 +/- 1.53	13.40 +/- 0.09	8.53	11.52 +/- 0.29	11.91 +/- 0.14	3.39
4.44	19.92 +/- 0.85	18.79 +/- 0.13	5.67	17.04 +/- 1.01	16.11 +/- 0.12	5.46
5.55	24.95 +/- 0.96	24.18 +/- 0.17	3.09	19.61 +/- 0.00	20.32 +/- 0.10	3.62

*Los equivalentes trolox fueron calculados a partir de áreas por FIA y comparados con los datos experimentales en lote.

*El % error fue calculado dividiendo la diferencia del valor calculado con el experimental entre el valor calculado.

Conclusiones

La metodología de análisis por inyección en flujo para determinar la capacidad antioxidante de ácido cafeico, ácido tánico y Trolox usando el principio del ensayo ORAC mostró una correlación superior al 99 % con respecto a la determinación en lote demostrándose que dicho análisis puede ser llevado a cabo por FIA y correlacionarse directamente con la determinación en lote. El análisis por FIA redujo el tiempo de análisis de 90 min a 2 min. Debido a que el método por FIA permite operar de manera continua, es posible analizar aproximadamente 30 muestras h^{-1} , lo que hace que el ensayo sea particularmente adecuado para la cuantificación de muestras de manera inmediata.

Bibliografía.

- (1) Ziegler, R. G. Vegetables, fruits, and carotenoids and the risk of cancer. *Am. J. Clin. Nutr.* 1991, 53, 251S-259S.
- (2) Stephens, N. G.; Parsons, A.; Schofield, P. M.; Kelly, F.; Cheeseman, K.; Mitchinson, M. J. Randomised controlled trial of vitamin E in patients with coronary disease: Cambridge Heart Antioxidant Study (CHAOS). *Lancet* 1996, 347, 781-786.
- (3) La Vecchia, C.; Altieri, A.; Tavani, A. Vegetables, fruit, antioxidants and cancer: a review of Italian studies. *Eur. J. Nutr.* 2001, 40, 261-267.
- (4) Pellegrini, N.; Simonetti, P.; Gardana, C.; Brenna, O.; Brighenti, F.; Pietta, P. G. Polyphenol content and total antioxidant activity of Vini noVelli (young red wines). *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 732-735.
- (5) Rojas, A. and Cañizares, M. P. (2013). Antioxidant Capacity in Vanilla Extracts Obtained by Applying Focused Microwaves. *Food and Nutrition Sciences*, 4, 244-253.
- (6) Mochón S. (1994). Quiero entender el cálculo. Un enfoque diferente basado en conceptos y aplicaciones. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 368 pp.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) (Proyecto IT200718) y al Facultad de Química (Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado, PAIP 5000-9029) por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Extracción de Ru (III) usando membranas poliméricas de inclusión

Q. Mariana Itzel Benítez Guzmán, Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, M. en C. Vicente Esquivel Peña, Dra. Josefina de Gyves Marciniak m_a_itzel@hotmail.com

Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México.

En la actualidad se ha incrementado el uso de rutenio como catalizador en celdas de combustible, al ser un metal que junto con platino tiene una alta eficiencia en la aplicación mencionada. Sin embargo, debido a que su abundancia es baja y su costo es alto, se hace necesaria su recuperación. Existen diferentes métodos para recuperación de metales, un método que ha sido estudiado recientemente son las membranas poliméricas de inclusión (PIMs). En este trabajo se presentan resultados obtenidos de la extracción de Ru (III) usando PIMs que tienen como soporte polimérico acetato de celulosa, como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP. Los resultados indican una alta extracción de Ru (III) (mayor al 80%), siendo este porcentaje altamente influenciado por la composición de la membrana y de las fases de alimentación y recuperación.

Introducción

El rutenio es un metal con poca abundancia y alto costo, es usado en la joyería, como catalizador para producción de amoníaco y recientemente se ha usado junto con platino como catalizador en celdas de combustible tipo DMFC. Debido a la alta demanda que ha tendido en los últimos años es necesaria su recuperación, existen diferentes métodos de recuperación de metales y entre los más usados se encuentra la extracción líquido-líquido, el intercambio iónico y la precipitación. Recientemente se han estudiado las membranas poliméricas de inclusión (PIMs) las cuales están formadas principalmente de un soporte polimérico, un extractante y un plastificante. Las PIMs se han aplicado en la extracción de diferentes metales, entre los cuales se encuentra cadmio, hierro, níquel y cobre, sin embargo, hasta la fecha no se ha encontrado reporte alguno para la extracción de rutenio usando este método, por esta razón en este trabajo se plantea usar PIMs con diferentes composiciones para la extracción de Ru (III).

Exposición

Se han reportado pocos estudios (comparado con otros metales) para la extracción de Ru (III), siendo la extracción líquido-líquido la más empleada para este metal, donde se utilizan extractantes como, Alamina 336, Aliquat 336 y Cyanex 293, además se ha estudiado su separación de metales del grupo de platino con extractantes como Cyphos IL 101 y 104. Sin embargo, no se ha encontrado reporte alguno para su extracción usando PIMs, este método tiene diferentes ventajas sobre la extracción líquido-líquido, una de ellas es un menor uso de disolventes orgánicos. En este sistema la extracción y la reextracción ocurren simultáneamente y dependen de la composición adecuada de la membrana y de las fases usadas en la alimentación y recuperación.

Resultados y discusión

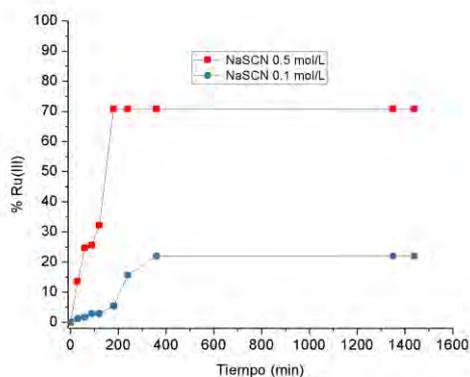
Se realizaron experimentos para la extracción de Ru (III) con PIMs que tienen como soporte polimérico acetato de celulosa (CA), como extractante Cyanex 272 y como plastificante TBEP. Los experimentos se realizaron en una celda de transporte que está constituida por dos compartimentos separados por la membrana, un compartimento contiene la disolución de alimentación del metal que se pretende extraer (fase de alimentación) y el otro compartimento contiene una disolución a la que se pretende que pase el metal (fase de recuperación). Ambas fases fueron modificadas de acuerdo a la composición de la membrana, en la tabla 1 se muestra el porcentaje de extracción de Ru (III) teniendo diferentes composiciones en la membrana. El experimento se realizó empleando en la fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L, mientras que la fase de recuperación una disolución de NaSCN 0.5 mol/L para las PIMs estudiadas que contienen como extractante Cyanex 272.

Tabla 1. Porcentajes de extracción y el tiempo en que se llevaron a cabo para la extracción de Ru (III) usando PIMs que tienen como extractante Cyanex 272.

PIM	% máximo de Ru (III) extraído	Tiempo (min)
CA/TB40/Cy20	70.8	180
CA/TB40/Cy40	53.6	120
CA/TB20/Cy20	80.9	120
CA/TB20/Cy40	32.4	120

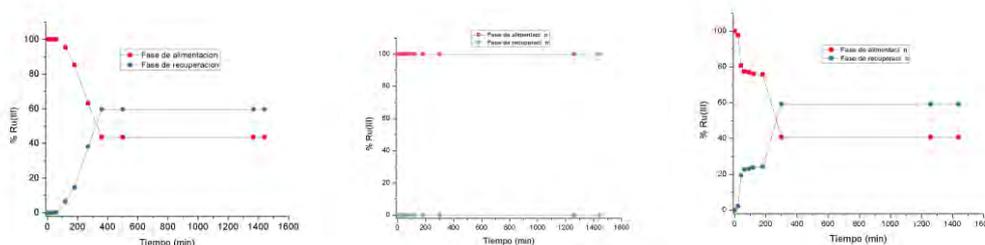
Al estudiar las diferentes composiciones de las PIMs se encontró que la que contiene 20 mg tanto de extractante (cyanex 272) así como de plastificante (TBEP) es la que extrae en mayor cantidad Ru (III), posiblemente porque al aumentar la cantidad de estos componentes exista un exceso que impide el paso del metal hacia la membrana.

También se estudió el efecto que tiene la fase de recuperación utilizando la PIM que tiene como composición 40 y 20 mg de plastificante y extractante respectivamente, los resultados se muestran en la gráfica 1.



Gráfica 1. Extracción de Ru (III) en función de la composición de fase de recuperación usando la membrana CA/TB40/Cy20. Fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación SCN 0.5 ó 0.1 mol/L

La gráfica 1 muestra el porcentaje de extracción de Ru (III) usando la PIM CA/TB40/Cy20 y como fases de alimentación y recuperación HCl 0.1 mol/L y NaSCN 0.1 ó 0.5 mol/L respectivamente. Se observa que la extracción del metal depende de la concentración de NaSCN, debido a que cuando tiene una mayor concentración (0.5 mol/L) extrae 70.8% en 180 minutos y al disminuir la concentración (0.1 mol/L), disminuye la extracción. La gráfica 2 muestra cómo cambia el porcentaje de re-extracción de Ru (III) al cambiar la naturaleza de esta fase.



Gráfica 2. Extracción de Ru (III) en función de la composición de fase de recuperación usando la membrana CA/TB40/Cy20. Fase de alimentación 20 ppm de Ru (III) en HCl 0.1 mol/L y en la fase de recuperación a) HCl 0.5, b) EDTA 0.01 mol/L pH 4 y c) EDTA 0.01 mol/L pH 7

De acuerdo a la gráfica 2, es posible notar que al tener HCl 0.5 mol/L y EDTA 0.01 mol/L a pH 7, Ru (III) es transportado a la fase de recuperación (re-extracción) pero no de forma cuantitativa, el máximo porcentaje del metal que se logra re-extraer es del 59.8% en 360 minutos (en HCl 0.5 mol/L en la fase de recuperación). Con el fin de obtener un mayor porcentaje de re-extracción se usó EDTA en la fase de recuperación, es posible notar que al tener un pH 4 no existe extracción ni re-extracción, pero al cambiar el pH a 7 existe una re-extracción del 59.3% en 360 minutos, posiblemente porque el complejo formado entre Ru (III)-EDTA a pH 7 está más favorecido.

Materiales

Los reactivos empleados en la preparación de las membranas fueron acetato de celulosa (CA), ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex 272), 2-nitrofenil octil éter (NPOE) de Aldrich, Adogen 364 de Witco y tetrahidrofurano (THF) de J.T. Baker. Las disoluciones usadas en los experimentos de transporte se prepararon con los siguientes reactivos: cloruro de rutenio (III) RuCl₃ Fluka, ácido clorhídrico (HCl), ácido (N-morfolino) etanosulfónico (MES) de Sigma-Aldrich, etilendinitrilotetracetato disódico dihidratado (EDTA), tiocianato de sodio (NaSCN) de J.T. Baker, estándar de Pt (IV) 1001 ppm en HCl al 5.1% w/w (Fluka).

Métodos

Para preparar las membranas se mezclaron 100 mg del soporte polimérico CA, 40 ó 20 mg del extractante y 20 ó 40 mg del plastificante, la mezcla se disolvió en 5 mL de THF, se vertió en una caja Petri y dejó evaporando durante 24 horas. Posteriormente se realizaron los experimentos de transporte en una celda de dos compartimentos separados por la membrana, en un compartimiento se encuentra la disolución del metal que es extraído y en el otro una disolución a la que se pretende que pase en metal, los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas tomando alícuotas en diferentes intervalos de tiempo. Al terminar el experimento de transporte se cuantificó el metal por medio de espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS). Las condiciones para los experimentos de transporte fueron diferentes, estas se muestran en la tabla 2.

Extractante	Fase de alimentación	Fase de recuperación
Cyanex 272	HCl 0.1 mol/L + 20 ppm de Ru (III)	NaSCN 0.1 mol/L
		NaSCN 0.5 mol/L
		EDTA 0.1 mol/L pH=7 ó 4

Tabla 2. Condiciones usadas en los experimentos de transporte.

Conclusiones

La composición de la membrana y las fases de alimentación y recuperación son importantes para la extracción y re extracción de Ru (III). Se obtuvo máximo porcentaje de extracción de Ru (III) empleando la PIM CA/TB20/Cy20, teniendo una recuperación del metal del 80.9% en la membrana. Al cambiar la fase de recuperación por EDTA 0.01 mol/L a pH 4 no existe extracción ni re extracción del metal, sin embargo, al tener un pH 7 se reextrae en un 59.3% en 360 minutos.

Referencias

- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., y Kolev, S. D. (2006). *J. Membr. Sci.*, 281 (1–2), 7–41.
- Panigrahi, S., Dash, T., Nathsarma, K. C., y Sarangi, K. (2014). Extraction of Ruthenium using Both Tertiary and Quaternary Amine from Chloride Media. *Sep. Purif. Technol.*, 49 (4), 545–552.
- Kedari, C. S., Coll, M. T., Fortuny, A., Goralska, E., y Sastre, A. M. (2006). Recovery and partitioning of Ir(IV) and Ru(III) from chloride solutions by solvent extraction using Cyanex 923/kerosene. *Hydrometallurgy*, 82 (1–2), 40.

Estudio de especiación, por espectrofotometría y fotoluminiscencia UV-visible del
2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il) metil)-
6,7-dihidro-5H-pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona.

Linda Alzucena Luna-Ortega¹, Ivette Morales-Salazar², Annia Galano-Jiménez¹, Alberto Rojas-Hernández¹, Alejandro Islas-Jacome², Eduardo Gonzáles-Zamora².

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Área de Química Analítica. Laboratorio R-105. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, AP 55-534. México, D.F. C.P. 09340. Tel: +52 (55) 58 04 46 70. e-mail: alzu.iaf1416@gmail.com, suemi918@xanum.uam.mx.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Área de Química Inorgánica. Laboratorio R-103. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, AP 55-534. México, D.F. C.P. 09340. Tel: +52 (55) 58 04 46 70 Ext 4913.

Resumen

Se determinaron las constantes de los equilibrios ácido base que pueden ser obtenidos experimentalmente en metanol del compuesto 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il)metil)-6,7-dihidro-5H-pirrolo [3,4-b]piridin-5-ona (simbolizado como PP en este trabajo), el cual tiene una estructura de pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona. El estudio se hizo por espectrofotometría de absorción UV-visible. Además, una propiedad interesante en estos compuestos es su fotoluminiscencia, por ello se obtuvieron las condiciones experimentales óptimas (intervalo dinámico lineal, rendijas (*slits*) de excitación y emisión y longitudes de onda de emisión y excitación) para un estudio de especiación posterior por medio de esta técnica.

Introducción

Las pirrolo[3,4-b]piridin-5-onas son compuestos heterocíclicos pertenecientes al grupo de las pirrolopiridinas, cuya estructura está presente en diversos productos que exhiben propiedades benéficas para la salud [1,2], además de ser análogos de las isoindolin-1-onas (Figura 1).

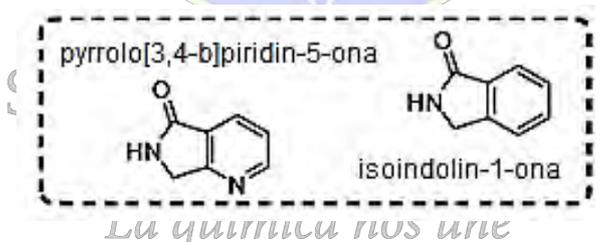


Figura 1. Estructura molecular de las pirrolo[3,4-b]piridin-5-onas y de las isoindolin-1-onas.

Además de las posibles propiedades benéficas a la salud, también se le pueden atribuir propiedades ópticas y tecnológicas, debido a que compuestos como el llamado PP (Figura 2) tienen propiedades luminiscentes

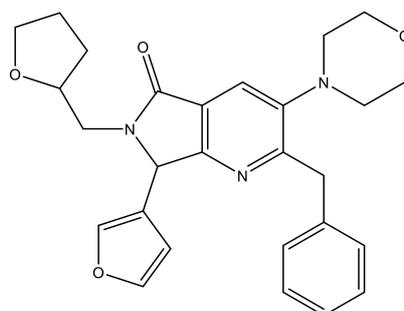


Figura 2. Estructura del compuesto 2-bencil-7-(furan-3-il)-3-N-morfolino-6-((tetrahidrofuran-2-il) metil)-6,7-dihidro-5H-pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona, que en este trabajo se simboliza por PP.

Exposición

La finalidad de estudiar este compuesto experimentalmente es obtener algunas condiciones a las cuales se pueden trabajar este tipo de compuestos y esencialmente estudiar si es posible evidenciar las propiedades ácido base del núcleo pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona y sus sustituyentes.

El estudio experimental se realizó en metanol, debido a que es un compuesto que no es soluble en agua, el compuesto tiene una pureza del 99%, fue sintetizado por el grupo de trabajo de Química Orgánica de la UAM-Iztapalapa (Morales-Salazar, González-Zamora, Islas-Jácome).

1. Obtener las condiciones experimentales óptimas de su estudio
2. Caracterización fisicoquímica en metanol

Discusión de resultados

Espectroscopia de absorción UV-visible

Los espectros de absorción mostrados en la Figura 3 fueron tratados con el algoritmo de análisis de componentes principales que muestra que es suficiente tomar 3 o 4 componentes para reconstruir prácticamente toda la información relevante en dichos espectros. Con esta información podemos concluir que están presentes en el sistema 3 o 4 especies que tiene un coeficiente de absorptividad diferente.

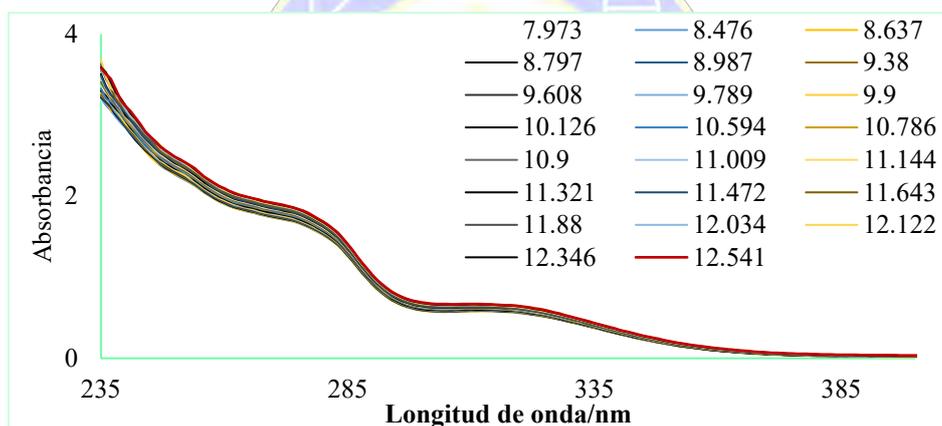


Figura 3. Espectros de absorción de la valoración de una solución 3.58×10^{-4} M del compuesto H_2PP^{2+} en metanol con adiciones de NaOH 1M, el pH inicial es el pH de disolución.

Entonces los mismos espectros de absorción se alimentaron al programa SQUAD [3]. Con dicho programa se ajustan los espectros de absorción a partir de un modelo químico propuesto, la ley de aditividad y las leyes de Beer para cada especie que absorbe luz.

Equilibrios considerados para el ajuste en el programa computacional SQUAD.

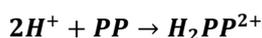
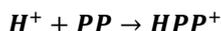


Tabla 1. Constantes de equilibrio obtenidas para el ajuste de los espectros de absorción de la Figura 3

Equilibrio	Log β	σ ajuste
$H^+ + PP \rightarrow HPP^+$	11.302±0.018	6.7843e-03
$2H^+ + PP \rightarrow H_2PP^{2+}$	20.365±0.072	

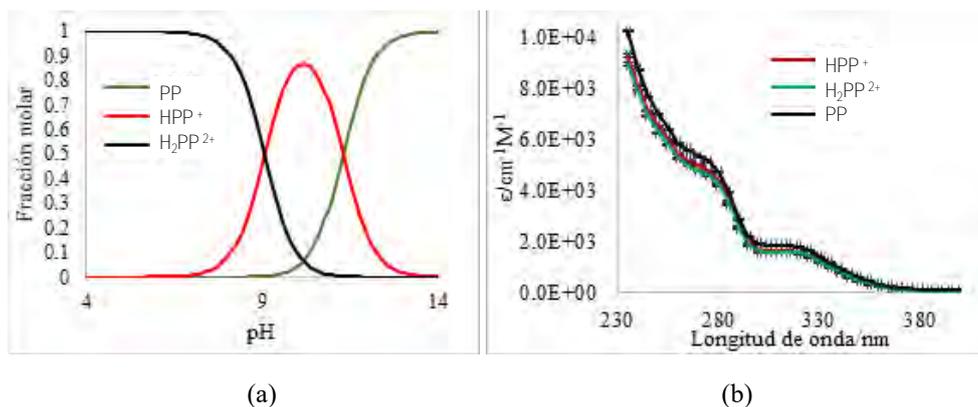


Figura 4. a) Diagrama de distribución de las especies de PP. b) Coeficientes de absortividad molar de las especies de PP.

Se obtienen buenos ajustes con un modelo de dos equilibrios, las constantes de equilibrio obtenidas para dicho modelo se muestran en la Tabla 1, en tanto que el diagrama de distribución de especies para las condiciones de las disoluciones preparadas y las constantes de equilibrio de la Tabla 1, así los coeficientes de absortividad calculados para las especies que se encuentran en el sistema se presentan en la Figura. 4.

Con los coeficientes de absortividad molar, proporcionados por el programa computacional SQUAD se obtienen los espectros de absorción ajustados y por ende las curvas de absorbancia en función del pH que se muestran en la Figura 5

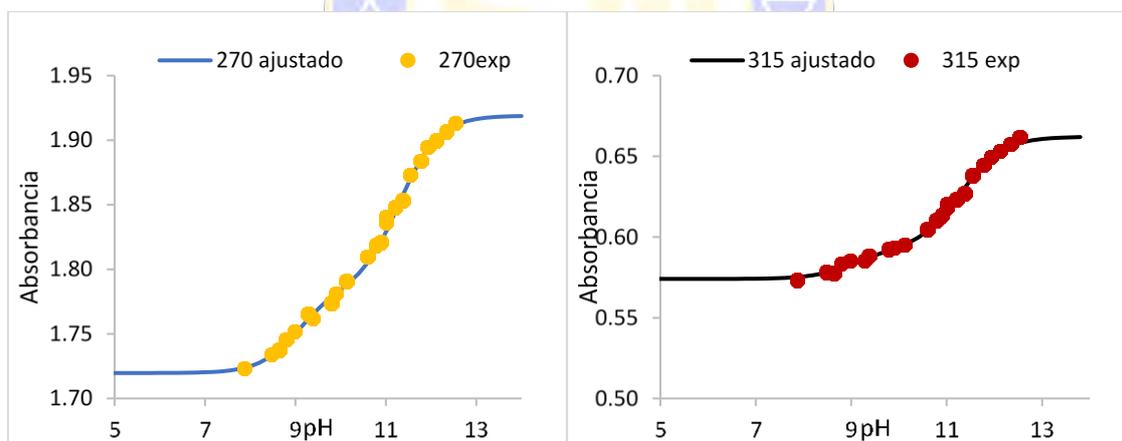


Figura 5. Comparación de curvas absorbancia como función de pH, calculados a partir del modelo refinado por el programa computacional SQUAD (líneas continuas) con los datos de absorbancia obtenidos experimentalmente (marcadores); a dos longitudes de onda: a) 270 nm. b) 315 nm.

Como podemos verificar existe un buen ajuste a concentraciones diferentes, aunque los valores de pKa son altos hay que tomar en cuenta que el medio de disolución no es acuoso por lo tanto las reacciones ácido-base también se verán afectadas.

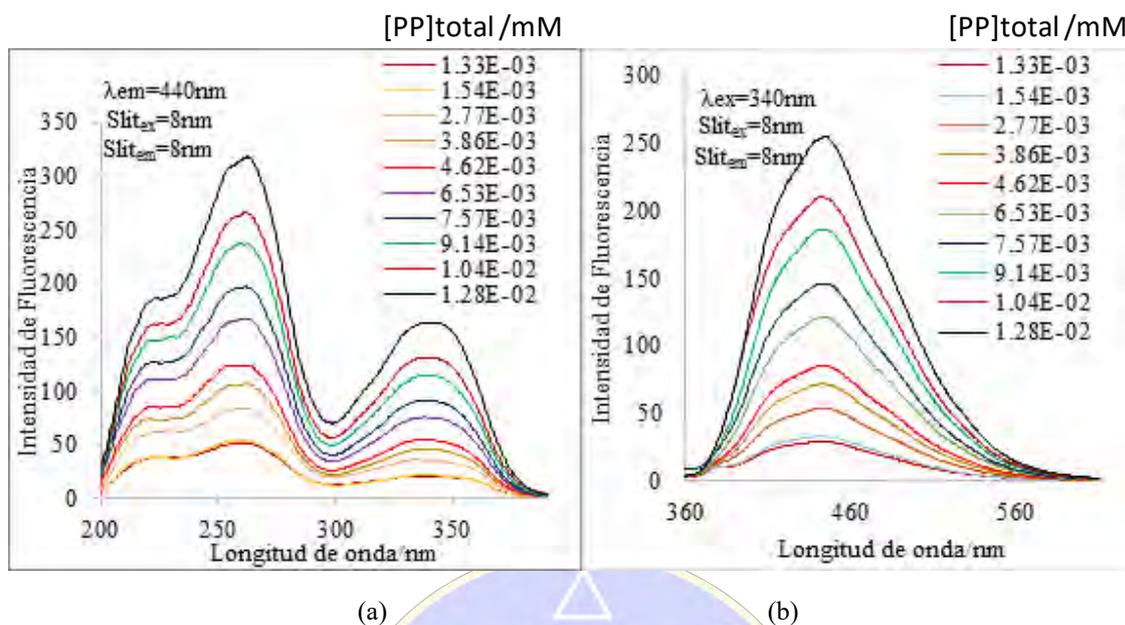


Figura 5. Espectros de fotoluminiscencia del compuesto PP, en el intervalo de concentraciones $1.33 \times 10^{-3} \text{mM} < [\text{PP}]_{\text{total}} < 1.28 \times 10^{-2} \text{mM}$ (a) Espectros de excitación, (b) Espectros de emisión.

Fluorescencia molecular

Otra opción fue el uso de Espectroscopia de fluorescencia molecular, debido a que es un equipo de alta sensibilidad se realizó primero una curva de calibración para verificar la relación lineal entre el factor de respuesta (intensidad de fluorescencia) y la concentración, es decir el intervalo dinámico lineal.

A continuación, se muestran los espectros de excitación y emisión del compuesto PP a diferentes concentraciones.

Al estudiar el comportamiento de la relación de la intensidad de fluorescencia con la concentración, por medio del ajuste de dicha relación por medio regresión lineal usando mínimos cuadrados, en diferentes intervalos de concentración, se obtienen los mejores resultados de ajuste en la Tabla 2.

Tabla 2. Intervalo dinámico lineal a partir de espectros de excitación y emisión de fluorescencia del compuesto PP.

Espectro	Longitudes de onda (λ)	Intervalo de concentraciones / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Coefficiente de correlación (R^2)
Excitación	$\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$	$1.33 < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53$	0.9994
Emisión	$\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 445 \text{ nm}$	$1.33 < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53$	0.9991

El intervalo lineal puede considerarse tal que: $1.33 \mu\text{M} < [\text{PP}]_{\text{total}} < 6.53 \mu\text{M}$. Éste será el intervalo a considerar para estudios posteriores de especiación por fotoluminiscencia utilizando el programa SQUAD.

Conclusiones

Se ha obtenido una primera evaluación de las constantes de acidez del compuesto PP, que contiene el núcleo pirrolo[3,4-b]piridin-5-ona, en metanol a partir de datos espectrofotométricos; con ayuda del programa computacional SQUAD.

Se han obtenido las condiciones experimentales de concentración, así como longitud de onda de excitación y emisión óptimas para una posterior evaluación de las constantes de acidez.

Bibliografía

[1] Panarese J, Cho H, Adams J, Garcia-Barrantes P, Chang S, Morrison R, Blobaum A, Niswender C, Stauffer S, Conn J, Lindsley , Further optimization of the M1 PAM VU0453595: Discovery of novel heterobicyclic core motifs with improved CNS penetration *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 26, **2016**. 3822–3825.

[2] Islas-Jácome A, Rentería-Gómez A, González-Zamora E, Jiménez-Halla O, Gámez-Montaña R. Selective reaction route in the construction of the pyrrolo[3,4-b]pyridin-5-one core from a variety of 5-aminoxazoles and maleic anhydride. A DFT study. *Tetrahedron Letters*. 57, **2016**, 3496–3500.

[3] Leggett, D. J., *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. Chap. 6. Plenum. Nueva York (1985)



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

CONTENIDO

Estudio de la interacción de compuestos de coordinación de cobre (II) con ADN por difracción circular	516
Síntesis de compuestos de coordinación de Cu(II) con ligantes de tipo diimina aromático e indometacina con posible actividad antitumoral y su incorporación en un nanogel	520



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio de la interacción de compuestos de coordinación de cobre (II) con ADN por dicroísmo circular

Karen Resendiz Acevedo¹, Silvia Dávila Manzanilla¹, Luis Ortiz Frade², Lena Ruiz Azuara¹

¹Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, C.P. 04510, México D. F., México. ² Departamento de Electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, Pedro de Escobedo, C.P. 76703. Querétaro, México.

lenar701@gmail.com / rakfq031293@gmail.com

Introducción

Las Casiopeínas[®] son quelatos mixtos de cobre(II), cuya fórmula general es $[Cu(N-N)(O-O)]N$ y $[Cu(N-N)(N-O)]N$ ^{1,2}, estos han presentado actividad antitumoral *in vivo* e *in vitro*^{3,4,5}, convirtiéndose en una buena alternativa ante los antineoplásicos actuales; además se ha observado que tienen interacción directa con el ADN^{6,7} lo que podría impedir la multiplicación de células cancerosas. Sin embargo, es importante conocer el mecanismo de acción de estos compuestos a nivel biológico y molecular, para esto se han realizado estudios de dinámica molecular⁸, de electroforesis⁹ y UV- vis⁹, con la finalidad de establecer la interacción de las Casiopeínas[®] con el ADN, sin embargo, los resultados no han sido concluyentes. En este trabajo, se empleó la técnica de DC, en un estudio *in vitro*, la cual se espera aporte información acerca del modo de unión de los compuestos con la doble hélice y nos permita distinguir o apoyar algunos de los mecanismos de interacción propuestos en los estudios teóricos y experimentales realizados hasta el momento.

Se ha reportado en la literatura que existen dos bandas definidas en dicroísmo circular para el ADN, una en 245 nm debida a la helicidad y otra en 275 nm debida al apilamiento de las bases de la doble hélice¹⁰. Por lo que se siguieron los cambios observados en estas dos bandas como efecto de la interacción del plásmido con controles positivos y con los compuestos.

Metodología experimental.

Se evaluó la interacción de 14 Casiopeínas[®], donde en el Grupo 1 se encuentran aquellas que poseen como ligante secundario el acetilacetionato (Imagen 1) y en el Grupo 2 las que contienen como ligante secundario al glicinato (Imagen 2), con el plásmido pBR322, mediante dicroísmo circular, a diferentes tiempos de incubación (0,5,10,20,40 y 80 minutos a 37 °C) utilizando una concentración constante de compuesto y de ADN. Como controles positivos se emplearon BrET, bleomicina y cisplatino, moléculas cuyo modo de unión con el ADN es conocido.

“La química nos une”

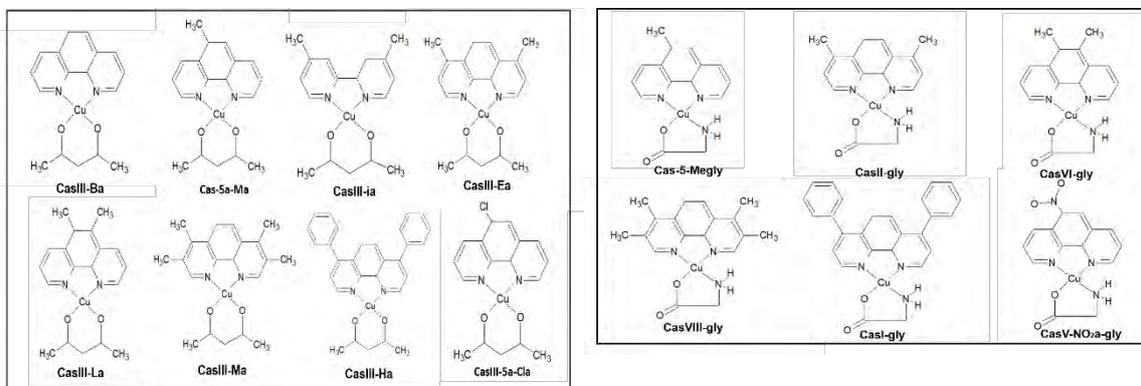


Figura 1. Estructuras de las Casiopeínas[®] del Grupo 1.

Figura 2. Estructuras de las Casiopeínas[®] del Grupo 2.

Análisis y discusión de resultados

Los efectos observados en los controles positivos empleados permitieron diferenciar principalmente cuatro tipos de interacción con el plásmido, interacciones en surco menor, interacciones de tipo intercalante, covalente y mixta (interacciones en surco menor y de tipo intercalante). Al evaluar las interacciones Casiopeínas-ADN se encontró que once de los compuestos, presentan un comportamiento similar al de los controles positivos evaluados y tres de ellos se comportan de manera diferente.

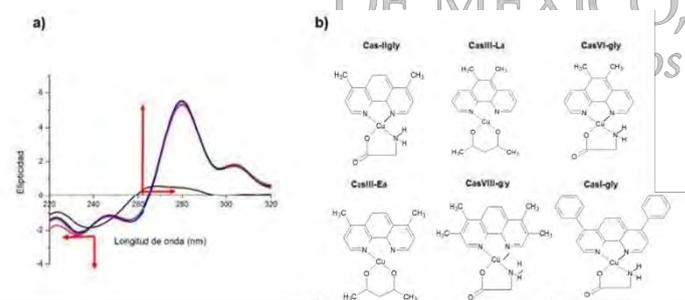
Las Casiopeínas[®] que presentaron un aumento en la intensidad en la banda debida al apilamiento de las bases fueron la CasIII-La, CasIII-Ea, CasII-gly, CasVI-gly, CasVIII-gly y CasI-gly (**Gráfica 1**), este efecto se ha relacionado con interacciones en el surco menor debido a que, al unirse el fármaco a la doble hélice, este provoca un rompimiento local del apilamiento de las bases que se traduce en el aumento considerable de esta banda. En cuanto a su estructura, la mayoría de estas poseen al glicinato como ligante secundario y al tener N y O en su estructura pudiera encontrarse formando puentes de hidrógeno con las bases del ADN.

Por otro lado, las Casiopeínas[®]: CasIII-Ha y CasIII-5a-Cla, presentaron efectos similares al cisplatino en dicroísmo circular. Esta interacción pudiera deberse a la atracción entre los grupos fosfato del ADN y el cobre de las Casiopeínas[®] por efectos de las cargas de ambas especies.

La CasIII-Ba (**Gráfica 2**), presentan un comportamiento similar al del BrET. Esto puede deberse a que al no tener ningún grupo sustituyente en la fenantrolina (ligante primario), podría facilitar la inserción, estabilización y apilamiento de los anillos de la fenantrolina con las bases del ADN y sugerir el hecho de que los sustituyentes del ligante primario pudieran estar impidiendo estéricamente una intercalación con la doble hélice.

Para la CasIII-ia y la CasV-NO₂-a-gly (**Gráfica 3**), se propone exista una interacción mixta (surco menor e intercalante), al presentar un comportamiento parecido al de la bleomicina, esto sugiere que las Casiopeínas[®] no tienen un modo de unión único con el ADN, sino que, la interacción observada podría ser la más favorecida energéticamente.

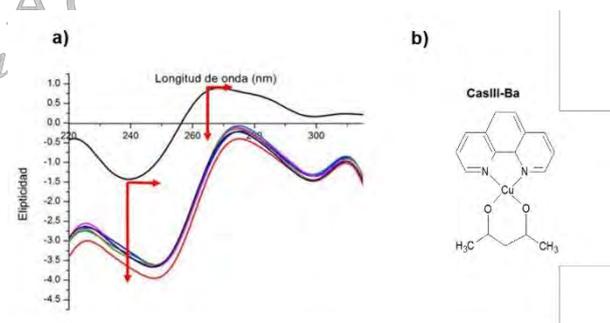
Las Casiopeínas[®] CasIII-Ma, Cas-5-Megly y Cas-5a-Ma, no tuvieron un comportamiento similar ni al de los controles positivo ni al del resto de la serie de compuestos, por lo que no fue posible asignar un modo de unión para las mismas en este trabajo y se propone que su interacción pueda ser diferente y/o más compleja que las formas de unión evaluadas con los controles positivos seleccionados.



Gráfica 1. a) Espectro de DC de la CasII-gly incubada a diferentes tiempos con el plásmido pBR322 donde:

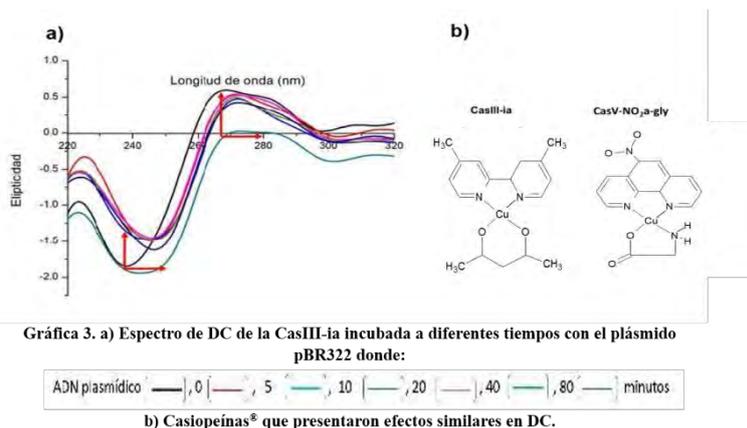
ADN plasmídico — 0 — 5 — 10 — 20 — 40 — 80 — minutos

b) Casiopeínas[®] que presentaron efectos similares en DC.



Gráfica 2. a) Espectro de DC de la CasIII-Ba incubada a diferentes tiempos con el plásmido pBR322 donde:

ADN plasmídico — 0 — 5 — 10 — 20 — 40 — 80 — minutos



Conclusiones

Al evaluar la interacción entre el plásmido pBR322 y las Casiopeínas® se propuso que: La CasIII-La, CasIII-Ea, CasII-gly, CasVI-gly, CasVIII-gly y CasI-gly, interactúen en el surco menor del ADN, debido al aumento en DC de la banda por apilamiento de bases. Las Casiopeínas®: CasIII-Ha y CasIII-5a-Cla, al presentar efectos similares al cisplatino en DC, se unan de manera covalente al ADN. La CasIII-Ba, al presentar un comportamiento similar al del BrET, se una de manera intercalante a la doble hélice. Para la CasIII-ia y la CasV-NO₂-a-gly, existe una interacción mixta (surco menor e intercalante). Las Casiopeínas® CasIII-Ma, Cas-5-Megly y Cas-5a-Ma, presentan un modo de unión diferente a los evaluados en este trabajo, por lo que no fue posible clasificar su interacción con el ADN.

Además, parece ser que la sustitución del ligante primario y la presencia de la glicina en la estructura de las Casiopeínas®, favorece la interacción en surco menor; mientras que la ausencia de sustituyentes en el ligante primario acompañado del acetilacetato como ligante secundario, la intercalación.

Referencias

- [1] Ruiz-Azuara L., Process to obtain new mixed copper amino acidate complexes from phenylatephenanthroline to be used as anticancerigenic agents, 07/628843, US5107005 A, 1992, RE 35458, US RE35,458E, 1997.
- [2] Ruiz-Azuara L., Process to obtain new mixed copper amino acidate complexes from methylatephenanthroline to be used as anticancerigenic agents, 628628, 5576325, 1996.
- [3] Márquez L., Sánchez A., Moreno M., Cruz A., Bravo E., Ruiz-Azuara L., Rodríguez S., Sotelo J., Cas IIgly Induces Apoptosis in Glioma C6 Cells In Vitro and In Vivo through Caspase-Dependent and Caspase-Independent Mechanisms, Neoplasia, 2005, 7, 563 – 574.
- [4] Bravo E., García J., Gracia I., Ruiz-Azuara L., Antiproliferative activity and QSAR study of copper(II) mixed chelate [Cu(N-N)(acetilacetato)]NO₃ and [Cu(N-N)(glicinato)]NO₃ complexes, (Casiopeínas®), 2009, 103, 299-309.
- [5]Carvallo F., Trejo C., Gómez C., Rodríguez E., Rosales L., Cortés E., Cedillo C., Gracia I., Ruiz-Azuara L., Marina V., Constantino F., Casiopeina III-ia induce apoptosis in HCT-15 cells in vitro through caspase-dependent mechanisms and has antitumor effect in vivo, BioMetals, 2008, 21, 17–28.
- [6] Rivero-Müller, A., De Vizcaya-Ruiz, A., Plant, N., Ruiz-Azuara L. & Dobrota, M. Mixed chelate copper complex, Casiopeina IIgly®, binds and degrades nucleic acids: A mechanism of cytotoxicity. Chemico-Biological Interactions, 2007,165, 189–199.
- [7] Guerrero S., Cano P., Reyes E., Velazquez F., Bravo M., Ruiz L., Genotoxicity of the cooper antineoplastic coordination complexes Casiopeínas, Toxicology in Vitro, 2011, 25, 1376-1384.

[8] Galindo R., Hernández J., González M., Cortés F., Ruiz-Azuara L., Moreno R., pi-Stacking between Casiopeinas and DNA bases, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 14510–14515.

[9] Figueroa De Paz Y., Estudio de la Interacción de Compuestos de Coordinación Quelatos Mixtos de Cobre (II) con ADN, 2017, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Tesis de Maestría.

[10] Aleksí M., Kapetanovi V., An Overview of the Optical and Electrochemical Methods for Detection of DNA – Drug Interactions, *Acta Chimica Slovenica*, 2014, 61, 555–573.

Agradecimientos

A CONACyT por la beca SNI-III otorgada con número de ayudante 14341, a la red de Farmoquímicos por el apoyo otorgado; al Proyecto CONACYT, Ciencias Básicas 179119 por el apoyo otorgado.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de compuestos de coordinación de Cu(II) con ligantes de tipo diimina aromático e indometacina con posible actividad antitumoral y su incorporación en un nanogel

Godínez Loyola Yokari¹, Bernad Bernad María Josefa¹, Ruiz Azuara Lena¹

¹ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Avenida Universidad No. 3000 Col. Universidad Nacional Autónoma de México C.U., C.P. 04510, Delegación Coyoacán, México, Ciudad de México. E-mail: yok.tb.cm@gmail.com

Estudios *in vitro* e *in vivo* han demostrado actividad citotóxica, genotóxica y antitumoral por parte de las Casiopeínas, compuestos de coordinación de Cu(II) con un ligante primario bidentado del tipo diimina aromática (N-N) como 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina con diferentes sustituyentes y un ligante secundario que puede ser α -aminoácido (N-O), acetilacetato o salicilaldehído (O-O). En este proyecto se planteó llevar a cabo la síntesis de nuevos compuestos empleando indometacina como ligante secundario; con dicha modificación se espera observar actividad antiproliferativa y antiinflamatoria. Por otro lado, la incorporación del compuesto en un nanogel sensible a temperatura y pH permitirá la liberación específica en el microambiente tumoral.

Introducción

El cáncer es un término genérico que designa un conjunto de enfermedades caracterizadas por la división y diseminación incontrolada de las células; y actualmente es la principal causa de muerte a nivel mundial.

Existen diferentes tipos de tratamientos contra el cáncer y el que se suministre dependerá del tipo, la etapa en que se encuentre e inclusive si se tiene algún otro problema de salud. Entre los tratamientos empleados destacan quimioterapia, radioterapia y cirugía; generalmente en combinación. La quimioterapia es el tratamiento que emplea fármacos y a pesar de la eficacia mostrada presenta inconvenientes como alta toxicidad para el organismo y la generación de resistencia, por lo que continúa la búsqueda de nuevas moléculas.

La química bioinorgánica medicinal busca desarrollar quimioterapéuticos empleando metales. En nuestro grupo de trabajo se utilizan metales esenciales, para los cuales el cuerpo tiene un mecanismo homeostático, hecho que podría disminuir considerablemente su toxicidad. Entre los metales empleados, destaca el cobre.

Las Casiopeínas[®] son una familia de compuestos anticancerígenos de coordinación cuyo centro metálico es de Cu(II) con un ligante primario bidentado de tipo diimina (N-N) y ligante secundario que puede ser α -aminoácido (N-O), acetilacetato o salicilaldehído (O-O). Estudios *in vitro* e *in vivo* han comprobado que las Casiopeínas[®] poseen actividad citotóxica, genotóxica y antitumoral; cuyo mecanismo de acción involucra la intercalación de las Casiopeínas[®] entre las bases del ADN además de la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO). La incorporación de un antiinflamatorio no esteroideo como ligante secundario a la estructura farmacofórica de las Casiopeínas nos permitirá explorar en el campo de los fármacos de actividad dual.

Por otra parte, la falta de especificidad de los medicamentos convencionales hace que la distribución de los fármacos sea generalizada y así, su actividad en tejidos sanos conlleva a efectos adversos al tratamiento. Los nanogeles estímulo sensibles son una opción viable para incorporar en su interior principios activos, aprovechando la posibilidad de obtener hidrogeles colapsados a pHs normales y que se hinchan a pHs de las células cancerígenas.

Reactivos

Para las síntesis se empleó nitrato de cobre(II) hemipentadhidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99.99+ %), 1,10'-fenantrolina (99+ %), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (98 %), 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (98 %), 3,4,7,8-

tetrametil-1,10-fenantrolina(98 %), 2,2'-bipiridina(99+ %), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina(99 %), 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina(99 %), indometacina, hidróxido de sodio NaOH, metanol MeOH y agua destilada.

Métodos

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo mezclando una cantidad estequiométrica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con el ligante primario de tipo diimina correspondiente y el ligante secundario indometacina siguiendo el método de las patentes. El producto se precipitó a través de la evaporación parcial del disolvente. El sólido obtenido se filtró, se recrystalizó y se procedió a su caracterización. Todas las síntesis se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales.

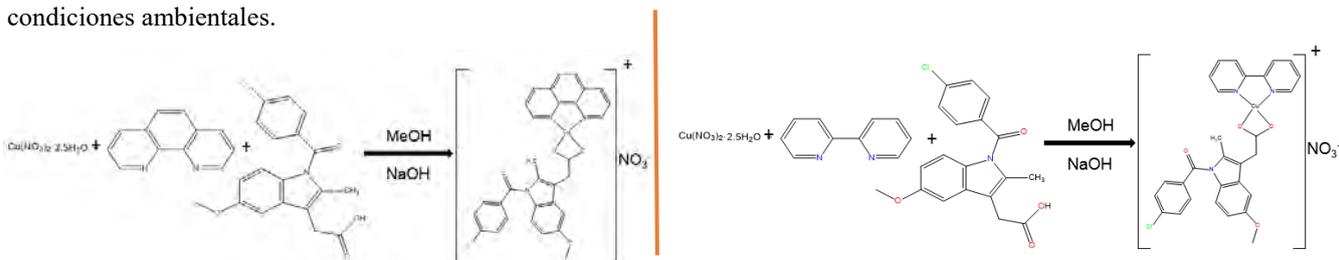


Figura 1. Esquema de síntesis con el ligante 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina

La caracterización se llevó a cabo mediante el uso de diferentes técnicas como análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo (IR), susceptibilidad magnética, espectroscopia de absorción en el UV-Visible, resonancia paramagnética electrónica (RPE) y voltamperometría cíclica (VC).

Discusión de resultados

Se obtuvieron compuestos de coordinación en estado sólido de color verde, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura para compuestos de coordinación de cobre con indometacina.

La caracterización de los compuestos de coordinación se inició con la espectroscopia de infrarrojo, en la cual se observan las bandas características de la diimina y la indometacina con ligeros desplazamientos asociados a la coordinación con el centro metálico de cobre. Es posible observar la banda del estiramiento del enlace O-H aparece en aproximadamente 3400 cm^{-1} ; esta banda se atribuye a la posible presencia de agua en la estructura de los compuestos. La vibración $\text{C}=\text{N}$ se encuentra presente en aproximadamente 1580 cm^{-1} . Se observan bandas de mediana intensidad correspondientes a las flexiones fuera del plano del enlace C-H presente en los anillos aromáticos de la diimina presente en 3050 , 850 y 720 cm^{-1} . La banda atribuida al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ de la indometacina aparece en 1716 cm^{-1} , y esta desaparece una vez que se lleva a cabo la coordinación de ésta al cobre. También es posible observar la vibración C-O en aproximadamente 1215 cm^{-1} . Se propone que los compuestos de coordinación mixtos son de carácter iónico y que el anión nitrato no se encuentra coordinado al centro metálico debido a que todos ellos presentan una banda fina e intensa correspondiente a la vibración del anión en aproximadamente en 1384 cm^{-1} .

Posteriormente, se llevó a cabo el análisis elemental, el cual permitió determinar el contenido relativo de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en los compuestos de coordinación. En algunos compuestos el ajuste de los porcentajes se mejoró al proponer que éstos se encontraban hidratados, lo cual coincide con las estructuras cristalinas reportadas para este tipo de compuestos. Los compuestos de coordinación se obtuvieron con buena pureza, por lo que esta técnica analítica permitió determinar la fórmula molecular y, por ende, la masa molar exacta de cada uno.

Los espectros de absorción en la región del UV-Visible en disoluciones acuosas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en MeOH y aplicando la ecuación de Lambert-Beer se obtuvieron los valores del coeficiente de extinción molar para cada máximo. Los máximos ubicados en la región del UV se asocian a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligante diimina y de la indometacina; el valor obtenido de coeficiente de extinción molar lo confirma, ya que la literatura informa que para estas transiciones ϵ debe ser mayor a $10\ 000\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

En la región del visible todos los compuestos presentaron un máximo en aproximadamente 660 nm, éste se debe a las transiciones $d_{xy,yz} \rightarrow d_{xy}$ y $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ en el centro metálico de Cu(II). De igual manera, el valor obtenido para ϵ concuerda con la transición de tipo d-d que la literatura informa debe de encontrarse entre 1 y 10^2 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Se observó descomposición térmica para todos los compuestos en un intervalo de temperaturas de entre 143 y 180 °C. La determinación conductométrica se llevó a cabo en disoluciones 1 mmol L⁻¹ del compuesto de coordinación en MeOH a 25 °C; dichos compuestos presentan una conductividad eléctrica entre 82.4 y 105.9 Ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ por lo que se determinó que se comportan como electrolitos tipo 1:1 en estas condiciones.

La susceptibilidad magnética se determinó por el método de Gouy y el valor del momento magnético se encuentra entre 1.66 y 2.22 MB; por lo que puede sugerirse que todos los compuestos poseen un electrón desapareado atribuible al centro metálico de cobre con una configuración electrónica [Ar]d⁹ en un estado de oxidación 2+ y son complejos de alto espín. La resonancia paramagnética electrónica muestra espectros de tipo anisotrópico axial prólata característico de centros de Cu(II) con acoplamiento hiperfino como resultado de la interacción del electrón desapareado del Cu(II) (S=1/2) con el espín nuclear del cobre [⁶³Cu (abundancia isotópica=69.17 %, I=3/2) y ⁶⁵Cu (abundancia isotópica=30.83 %, I=3/2)]; generando un cuarteto de señales en la región paralela. Se observa desdoblamiento superhiperfino en la región perpendicular debido al acoplamiento entre el electrón desapareado del Cu(II) (S=1/2) con el espín nuclear de los dos nitrógenos de la diimina [¹⁴N (abundancia isotópica=99.632 %, I=1) y ¹⁵N (abundancia isotópica del 0.368 %, I=1/2)].

La voltamperometría cíclica permitió determinar el comportamiento redox de los compuestos de coordinación. Debido a que el proceso relacionado con la actividad biológica de los compuestos es la reducción de Cu(II) a Cu(I) y la reoxidación de este Cu(I) a Cu(II), se llevó a cabo el estudio a diferentes velocidades en dicha ventana de potencial. El proceso involucra el intercambio de un solo electrón; sin embargo, la separación entre el E_{pc} y E_{pa} es mucho mayor a 60 mV, por lo que se determinó que ambos compuestos presentan un comportamiento cuasi-reversible; es decir, la transferencia electrónica es lenta y no se encuentra controlada por la difusión de las especies a la superficie del electrodo.

Se llevó a cabo la determinación de la CI₅₀ en células HeLa (línea celular de cáncer cervicouterino). El valor obtenido se comparó con el del *cis*-platino; el cual es el tratamiento de primera elección para neuroblastomas humanos. Es posible observar que a excepción del compuesto [Cu(bipy)(Indo)]NO₃, todos los compuestos sintetizados son más activos que el *cis*-platino y aquellos cuyo ligante primario es 1,10-fenantrolina son más activos que aquellos con 2,2'-bipiridina; además para ambas familias de compuestos se observa que la presencia de sustituyentes metilo en la diimina aumenta la actividad (disminuye la CI₅₀) respecto al compuesto análogo sin sustituyentes.

Compuesto	CI ₅₀ (μmol L ⁻¹)
[Cu(fen)(Indo)]NO ₃	2.3 ± 0.02
[Cu(4,7-dimetil-fen)(Indo)]NO ₃	0.72 ± 0.10
[Cu(5,6-difimetil-fen)(Indo)]NO ₃	0.67 ± 0.02
[Cu(3,4,7,8-tetrametil-fen)(Indo)]NO ₃	1.0 ± 0.03
[Cu(bipy)(Indo)]NO ₃	25.2 ± 1.07
[Cu(4,4'-dimetil-bipy)(Indo)]NO ₃	7.87 ± 0.40
[Cu(5,5'-dimetil-bipy)(Indo)]NO ₃	2.87 ± 1.02
<i>Cis</i> -platino	10.9

La selección de los posibles monómeros y polímeros que podrían conformar el nanogel se llevó a cabo considerando las condiciones del microambiente tumoral (temperatura superior a los 37 °C y pH disminuido hasta 5.5).

La N-isopropilacrilamida y el chitosán fueron seleccionados como los componentes principales del nanogel, debido a que ambos presentaron un efecto hipercrómico en todo el intervalo de concentraciones utilizadas y por tanto la formación de una nueva especie. En este caso se observan ligeros cambios en la absorbancia de la nueva especie de acuerdo con la temperatura del sistema, lo cual es deseado para el nanogel y por tanto se decidió que ésta se emplearía en la síntesis del nanogel.

Conclusiones

- Se lograron sintetizar y caracterizar siete compuestos de coordinación pertenecientes a la tercera generación de Casiopeínas.
- Todos los compuestos contienen al anión nitrato fuera de la esfera de coordinación. Con base en los resultados de RPE los compuestos de coordinación presentan un centro metálico de cobre en estado de oxidación 2^+ con una geometría pirámide de base cuadrada distorsionada, cuya posición axial se encuentra ocupada por una molécula de agua.
- En disolución de DMSO los compuestos de coordinación estabilizan Cu^{II} y Cu^{I} ; sin embargo, se comportan como sistemas cuasi-reversibles.

Bibliografía

Cáncer, Organización Mundial de la Salud. Consultado en: <http://www.who.int/features/qa/15/es/>. Consultado 18 de mayo de 2017, 20:15 horas.

Casas F.J.S., Moreno M.V., Sánchez G.A., Sánchez L.J.L. y Sordo R.J., 2002. *Química Bioinorgánica*. España. Editorial síntesis. p 137-162.

Angelova, M., Asenova, S., Nedkova, V. y Koleva-Kolarova, R., Copper in the human organism. *Trakia Journal of Science*. 2011, 9(1), 88-98.

United States Patent 1992, vol. RE 35,458

Tovar Tovar, A., Ruiz-Ramirez, L., Campero, A., Romerosa, A., Moreno Esparza, R., Rosales Hoz, M. J. *Structural and reactivity studies on 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine acetylacetonate copper(II) nitrate (Casiopeina III-ia®) with methionine, by UV-Visible and EPR techniques*. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2004, 98, 1045-1053.

García Ramos J.C., Galindo Murillo R., Cortés Guzman F., Ruiz Azuara L., *Metal-Based Grug-DNA Interactions*. *J. Mex. Chem. Soc.* 2013, 57(3), 245-259.

Kachadourian, R., Brechbuhl, H.M., Ruiz Azuara, L., Gracia Mora, I., *Casiopeina IIgly-induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in human lung cancer A549 and H157 cells*. *Toxicology*. 2010, 268, 176-183.

DrugBank <http://www.drugbank.ca/drugs/DB00328>. Consultado: 18 de noviembre de 2016, 12:35 horas.

Weder Jane E., Hambley Trevor W., Kennedy Brendan J. Anti-Inflammatory dinuclear copper (II) complexes with inomehacin. Synthesis magnetism and EPR spectroscopy. Crysta structure of the N,N-dimethylformamide adduct. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1736-1744.

Yassin Nemat Z., El-Shenawy Siham M., Abdel-Rahman Rehab F., Yakoot Mostafa, Hassan Mohamed, Helmy Sherine Effect of a topical copper indimethacin gel on inflammatory parameters in a rat model of osteoarthritis. (2015) Dovepress Vol. 9, 1491-1498.

CONTENIDO

Efecto del secado a vacío asistido con ultrasonido en la pérdida de humedad, color y dureza en cubos de manzana (<i>red delicious</i>).	525
Permeabilidad al vapor de agua de una película elaborada a partir de criogel de almidón waxy	529
Cuantificación de lactobacilos y concentración de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogurt bebible	533
Modelado matemático del proceso de secado por infrarrojo de pitaya de mayo (<i>Stenocereus Griseus H.</i>) y caracterización fisicoquímica para la determinación de betalaínas.	536
Determinación de glucosinolatos en tres cepas de hojas de moringa (<i>Moringa oleifera</i>), su eliminación y evaluación de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones del material destoxificado	541
Evaluación del tratamiento de rastrojo de maíz con enzimas fibrolíticas	545



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto del secado a vacío asistido con ultrasonido en la pérdida de humedad, color y dureza en cubos de manzana (*red delicious*).

José Luis Miguel-Olivares, Rosalía Meléndez-Pérez, Jonathan Coria-Hernández, José Luis Arjona-Román.

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Laboratorio de Análisis térmico y estructural de alimentos y materiales.

melendez@unam.mx

La deshidratación de manzanas es una práctica frecuente, forma en la que es utilizada en alimentos preparados, en refrigerios y como alimentos integrales para el desayuno. El secado a vacío con ultrasonido ha cobrado mucha importancia ya que tiene efectos positivos en el secado, además de que disminuye el tiempo de proceso. El objetivo de este trabajo fue comparar el secado a vacío contra secado a vacío asistido con ultrasonido a 40 °C y 60 °C para determinar los efectos que se producen en la pérdida de humedad, color y dureza en cubos de manzana. Se aplicó una frecuencia de 40 kHz y vacío de 15 cmHg. Se determinó que cuando se combina el secado a vacío con ultrasonido, existe mayor pérdida de humedad, se aumenta la velocidad de secado y se controla la pérdida de color, mientras que la dureza fue similar en los dos tratamientos.

Introducción

La manzana es una fruta fácil de cultivar y es de las más producidas y consumidas en el mundo. Se consume no solo como fruta fresca sino también procesada, como jugo y mermelada, así como numerosos alimentos preparados, que en algunos casos contienen porciones de manzana seca (Santacatalina, Contreras & Simal, 2016).

El secado es un proceso utilizado en la industria alimentaria, sin embargo, en el proceso, algunas propiedades del producto se alteran, como el aspecto, la estructura del tejido, la morfología y el tamaño y, que dependen en gran medida del método de secado aplicado, el tiempo y la temperatura, entre otros. En particular, el secado de manzanas provoca una serie de cambios, como la oxidación, el oscurecimiento, la contracción, el ablandamiento y la pérdida de las propiedades nutricional-funcionales (Beck, Sabarez & Gaukel, 2014). En el secado de los alimenticios sigue siendo un gran desafío eliminar el agua de la manera más eficiente, con un mejor control de la calidad del producto, un impacto mínimo sobre el medio ambiente y a bajos costos operativos (Sabarez, 2015), por lo que el secado a vacío es especialmente adecuado para productos que son propensos al daño por calor, como son las frutas y verduras, sin embargo, en éste proceso se vuelve difícil la transferencia de energía, ya que la convección es ineficaz a bajas presiones (Giri & Prasad, 2007). El ultrasonido (US) aplicado durante el proceso de deshidratación ha demostrado mejorar la calidad de los alimentos secos debido a su carácter no térmico, además, de que el tiempo de secado puede reducirse, lo que es especialmente significativo para los productos que contienen sustancias termolábiles (Chen, Guo & Wu, 2016; Ojha & Tiwari, 2018). La aplicación de US interrumpe la continuidad de las membranas y, por lo tanto, aumenta la velocidad de transferencia de masa entre la célula y su entorno extracelular (Baslar *et al.*, 2014). El objetivo de este estudio fue investigar el efecto del ultrasonido cuando se aplica simultáneamente con el secado a vacío a 40 °C y 60 °C en la pérdida de agua, color y dureza en cubos de manzana.

Materiales y Métodos

Las manzanas (*red delicious*) se compraron en un mercado local (Tlalnepantla de Baz, Estado de México); fueron seleccionadas en términos de madurez, calibre (diámetro ecuatorial y peso) y color superficial. Se cortaron en cubos de 11 ± 1 mm retirando la cascara con una herramienta doméstica. El contenido de humedad inicial se determinó en un horno de convección a 100 ± 1 °C hasta peso constante. El secado de los cubos de manzana se llevó a cabo en un matraz Kitasato colocado dentro del baño US a 40 °C y 60 °C

con una frecuencia de 40 kHz y vacío de 15 cmHg durante 4 horas. Se pesaron las muestras antes y después del secado en una balanza analítica.

El color se determinó en el sistema CIELAB con el colorímetro Konica Minolta (observador de 10°, iluminante C), a cada cubo de manzana, tanto fresca como deshidratada a las condiciones establecidas y se determinó la diferencia total de color (ΔE^*).

Para la determinación de la dureza, se realizó una prueba de penetración por compresión simple con un texturómetro Brookfield CT3, empleando una sonda tipo cono de 45° (TA2 15/1000), a una velocidad de 0.5 mm/s, una carga de activación de 125 g a una profundidad del 50% del espesor. La dureza se calculó a partir de los perfiles de fuerza/deformación como la fuerza máxima lograda. Se realizaron 3 repeticiones para cada condición establecida.

Discusión y resultados

En la figura 1 se observa un comportamiento similar a ambas temperaturas, solo que, a 40 °C, en los primeros 40 min la pérdida de humedad fue muy similar tanto para el secado a vacío como para el vacío asistido con US, después se tuvo mayor pérdida de humedad con este mismo proceso. A una temperatura de 60 °C se detecta el comportamiento similar hasta los 90 min. La temperatura tiene un efecto muy importante en la pérdida de humedad, a 60 °C hubo una reducción cercana al 50%. También se aprecia que en los dos casos de secado el US potencializa la pérdida de agua con forme transcurre el tiempo de secado. Estudios anteriores de Baslar *et al.*, (2014), Chen, Guo & Wu, (2016) y Kowalski & Pawłowski (2015), corroboran que el secado a vacío con US disminuye el tiempo de secado.

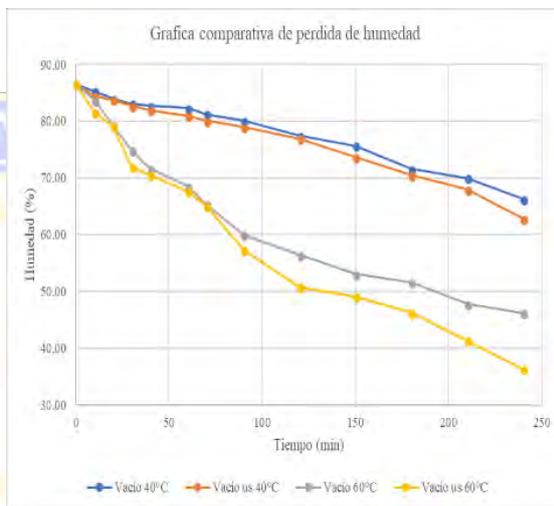


Figura 1. Cinética de secado a vacío y vacío asistido con ultrasonido a 40 °C y a 60 °C.

La aplicación de US durante el secado de manzana aumentó la velocidad de secado a ambas temperaturas.

Tabla 1. Valores promedio de la velocidad de secado (% / min)

	Vacío 40 °C	Vacío US 40 °C	Vacío 60 °C	Vacío US 60 °C
A	0.1157	0.1081	0.3865	0.4158
B	0.0495	0.0634	0.2355	0.262
C	0.0908	0.1131	0.0915	0.1226

En la tabla 1 se observa una mayor velocidad de secado durante los primeros minutos ya que la remoción de humedad de la superficie es más fácil de retirar porque no existe interacción con otros compuestos del alimento y se encuentra más disponible a difundirse al medio; cuando se aplica vacío asistido con US a 60 °C la velocidad de secado fue mayor, ya que se crean una serie de compresiones en el alimento lo cual hace que la difusión de agua al exterior se vea favorecida.

En la tabla 2 se tienen los valores obtenidos de ΔE^* , donde se aprecia que con forme transcurre el tiempo de secado la diferencia total de color aumenta en casi todos los casos, excepto en el secado a vacío a 40 °C donde, la mayor diferencia de color se tiene en la primera hora. La pérdida de color de las manzanas se le atribuye principalmente a la actividad de las polifenoloxidasas, que son las responsables del pardeamiento enzimático, las cuales se polimerizan dando lugar a pigmentos que presentan color marrón. Si bien se sabe que esta enzima necesita oxígeno para llevar a cabo sus funciones, debido al bajo nivel de vacío empleado,

la enzima sigue actuando a pesar de que se encuentra una baja cantidad de oxígeno lo que propicia el pardeamiento.

Tabla 2. Valores promedio de la diferencia total de color (ΔE)

Tiempo (h)	Vacío 40 °C	Vacío US 40 °C	Vacío 60 °C	Vacío US 60 °C
1	13.38 ± 5.34	9.53 ± 3.92	19.29 ± 5.85	16.29 ± 1.14
2	8.74 ± 1.53	9.97 ± 1.33	30.39 ± 0.95	30.93 ± 0.95
3	12.37 ± 1.39	13.56 ± 2.89	38.23 ± 1.92	31.57 ± 2.03
4	12.95 ± 1.46	16.97 ± 1.03	45.45 ± 1.64	36.08 ± 2.75

La dureza disminuyó en todos los casos con respecto al tiempo de secado. Esto se debe a que cuando se retira agua del alimento existe un colapso de la estructura, además de un desbalance de la presión entre la estructura interna y externa de la manzana, lo que provoca que la dureza se vea modificada. En particular, en procesos de secado, la pérdida de agua y la exposición a altas temperaturas, provocan el encogimiento celular, por consiguiente, cambios en la pared celular, particularmente en la lámina media, principalmente en el inicio de la ruptura de la pectina, que conduce a la separación celular y por consiguiente cambios en la textura de los productos obtenidos (Contreras, 2008). Se observa que el secado reduce notablemente ésta propiedad, de igual manera la menor dureza se obtuvo con el secado a vacío asistido con US a 60 °C; además se observó que el mayor efecto en la dureza fue de la temperatura ya que cuando se secó a una temperatura de 60 °C la dureza disminuyó en mayor medida que a 40 °C. Valencia y Rodríguez (2011) reporta que ello se debe a que la temperatura de secado provoca un cambio en la solubilidad de las pectinas, relacionado con un incremento de la fracción hidrosoluble y una disminución del oxalato soluble y de la pectina residual, que hace que las muestras deshidratadas presenten una menor dureza.

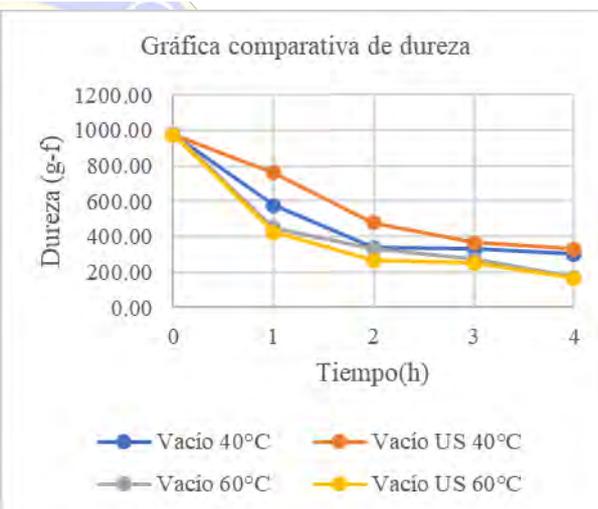


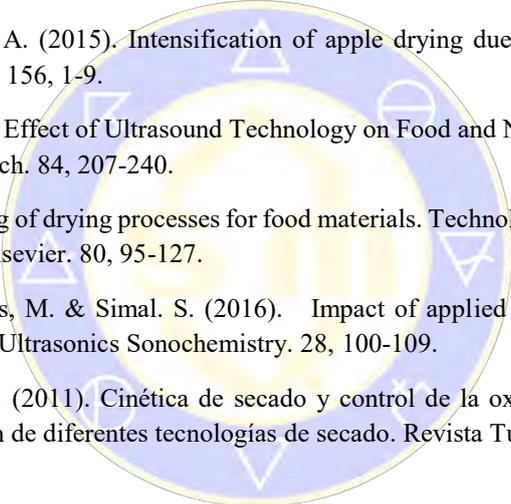
Figura 2. Gráfica comparativa de dureza a diferentes condiciones de secado.

Conclusiones

Se puede concluir que cuando se trabaja con un secado a vacío asistido con US la velocidad de secado aumenta, se tiene mayor remoción de agua tanto a 40 °C como a 60 °C y se tiene un mayor control en la pérdida de color. La dureza no se ve afectada notoriamente comparada con solo el secado a vacío.

Referencias

- Baslar, M., Klichi, M., Toker, O., Sagdic, O. & Arici, M. (2014). Ultrasonic vacuum drying technique as a novel process for shortening the drying period for beef and chicken meats. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 26, 182-190.
- Beck, M., Sabarez, H. & Gaukel, V. (2014). Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – A response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*. 21(6), 2144-2150.
- Chen, Z., Guo, X. & Wu, T. (2016). A novel dehydration technique for carrot slices implementing ultrasound and vacuum drying methods. *Ultrasonics Sonochemistry*. 30, 28-34.
- Contreras, M. (2008). Influencia del método de secado en parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color de manzana y fresa deshidratadas. (tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia.
- Giri, S. & Prasad, S. (2007). Drying kinetics and rehydration characteristics of microwave-vacuum and convective hot-air dried mushrooms. *Journal of Food Engineering*. 78(2), 512-521.
- Kowalski, S. & Pawłowski, A. (2015). Intensification of apple drying due to ultrasound enhancement. *Journal of Food Engineering*. 156, 1-9.
- Ojha, K. & Tiwari, B. (2018). Effect of Ultrasound Technology on Food and Nutritional Quality. *Advances in Food and Nutrition Research*. 84, 207-240.
- Sabarez, H. (2015). Modelling of drying processes for food materials. *Technology and nutrition*, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier. 80, 95-127.
- Santacatalina, J.V., Contreras, M. & Simal, S. (2016). Impact of applied ultrasonic power on the low temperature drying of apple. *Ultrasonics Sonochemistry*. 28, 100-109.
- Valencia, C. y Rodríguez H. (2011). Cinética de secado y control de la oxidación en manzana Granny Smith, mediante la aplicación de diferentes tecnologías de secado. *Revista Tumbaga*. (6), 7 – 16.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Permeabilidad al vapor de agua de una película elaborada a partir de criogel de almidón waxy

Luis Rodrigo López-Figueroa, Jonathan Coria-Hernández, Rosalía Meléndez-Pérez, José Luis Arjona-Román

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Laboratorio de Análisis térmico y estructural de alimentos y materiales. jonathancoria@outlook.com

En este trabajo se evaluó el efecto de la criogelificación de almidón waxy sobre la permeabilidad de una película, aplicando dos ciclos de congelación-descongelación. La película se elaboró con adición de glicerol como plastificante, con una concentración de 40% del peso del polisacárido. Se contrastaron los resultados con una película de hidrogel del mismo material como referencia. La permeabilidad se evaluó por intercambio de humedad en cámaras. Se estudió, además el efecto de la criogelificación por microscopía electrónica de barrido (SEM), se elaboraron isotermas de sorción de las películas a 20 °C, y se estudiaron las propiedades mecánicas del criogel como recubrimiento en galletas saladas.

Introducción

El desarrollo e implementación de empaques alimenticios a base de materiales biológicos ha generado gran interés debido a la necesidad de reducir y sustituir el empleo de plásticos y envases sintéticos, por materiales que generen un menor impacto al ambiente. Además, estos materiales pueden actuar como barreras semipermeables preservando las características sensoriales de productos alimenticios. Un recubrimiento comestible (RC) se puede definir como una matriz transparente continua, comestible y delgada, que se estructura alrededor de un alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora del recubrimiento con el fin de preservar su calidad. Por otra parte, una película comestible (PC) es una matriz preformada, obtenida por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC. Tanto las películas como los recubrimientos tienen el objetivo de aislar al producto de las condiciones ambientales [1, 2]. Los almidones son compuestos disponibles universalmente, de bajo costo y buena capacidad de formación de películas [3], además de satisfacer los requerimientos de estabilidad térmica, y mínima interferencia con las propiedades cualitativas del producto [4]. Algunos tipos de almidón se conocen como *waxy* (cerosos), debido a la apariencia cerosa del tejido del endospermo del cual se obtienen; estos tejidos contienen una cantidad mínima de amilosa en su composición ($\leq 1\%$), lo cual le confiere propiedades distintivas, como mayor viscosidad y poder de hinchamiento [5], además de conservar sus propiedades después de la congelación. Cuando un sistema de este tipo se congela, cristaliza primero el solvente mientras que el soluto se concentra en la fase que aún se encuentra en estado líquido. Este proceso produce una interacción polímero-polímero de gran intensidad que finalmente conduce a la formación de uniones estables de la red tridimensional, es decir, un aumento en la proporción de la fase cristalina en el sistema, el cual pasa a convertirse en un *criogel*. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de dicho proceso de reacomodo intermolecular provocado por la criogelificación del almidón waxy sobre la permeabilidad de una película.

Materiales y Métodos

Se realizó la dispersión del almidón waxy al 3% m/v en agua destilada a 70 °C con agitación magnética. Para la formación del criogel se completaron dos ciclos de congelación-descongelación [6]. Las películas se formaron por vertido de la solución formadora de película en moldes, con una proporción de glicerol del 40% en p/p de almidón waxy y evaporación del disolvente a 20 °C por 24 h. El recubrimiento de solución formadora de película (almidón waxy-glicerol) a galletas se realizó por aspersión con un aerógrafo de gravedad GONI modelo 3503. Las pruebas mecánicas (dureza en g_f , fracturabilidad y número de fracturas) se llevaron a cabo en un texturómetro Brookfield, CT3 Texture Analyzer. Las isotermas de sorción de las películas se realizaron graficando diferencia de pesos vs. actividad de agua, en donde la actividad de agua se evaluó con un equipo AquaLab 4te. Se caracterizó morfológicamente las películas y las galletas con y sin recubrimiento de criogel por microscopía de barrido electrónico (SEM). La permeabilidad de las

películas (g/s m Pa) se evaluó por intercambio de humedad en cámaras por 120 minutos, midiendo el cambio de humedad relativa y temperatura en la cámara aislada (secada por presencia de gel sílica) y ambiental cada 10 minutos. La conversión de humedad relativa a humedad absoluta se realizó de acuerdo con lo establecido por la Organización Meteorológica Mundial [7]. Estos resultados se analizaron estadísticamente con una prueba *t* de dos muestras, se halló que los tratamientos son significativamente diferentes con una confiabilidad del 95%.

Discusión y resultados

Se puede observar que, mientras que la película con matriz de hidrogel presenta una estructura laxa, la película a base de criogel presenta estructuración, esto coincide con la reticulación intramolecular que presenta un criogel [8]. Ambas películas presentan burbujas microscópicas, probablemente formadas desde la dispersión del almidón waxy y burbujas macroscópicas después de la evaporación del disolvente (Figura 1).

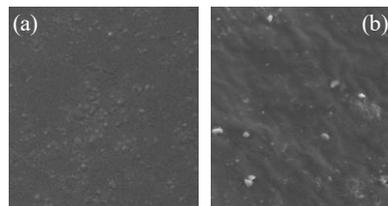


Figura 1. Comparativa entre morfología de película de hidrogel (a) y criogel (b) de almidón waxy

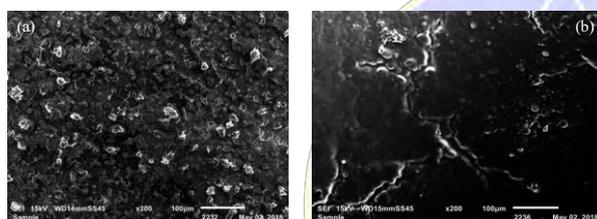


Figura 2. Microscopía (SEM) galleta (a) sin recubrimiento y (b) con recubrimiento por aspersión de criogel a 200x

En la figura 2 se observa la estructura porosa de la superficie de la galleta sin tratamiento, mientras que, al aplicar el recubrimiento los poros de la galleta se encuentran recubiertos, y son perceptibles los glóbulos formados al momento del recubrimiento de criogel por aspersión.

La disminución de la dureza (punto máximo) se debe a la acción del glicerol, añadido a la solución de recubrimiento, este suaviza la estructura superficial de la galleta, haciéndola más suave, (dureza control: 4091 ± 122.7 gr, dureza recubrimiento de criogel: 3208 ± 375.3 gr), mientras que los resultados de fracturabilidad (2796 ± 754.92 gr para control y 2543 ± 111.9 gr para recubrimiento de criogel) y número de fracturas (22.5 ± 0.7065 en promedio para control y 21.3 ± 2.1534 en promedio para recubrimiento de criogel) no mostraron variaciones en promedio entre las repeticiones, los resultados de las pruebas mecánicas de las galletas con recubrimiento de hidrogel se realizaron con condiciones distintas a los otros tratamientos, por lo cual los resultados de las pruebas mecánicas no se consideraron adecuados para su contrastación.

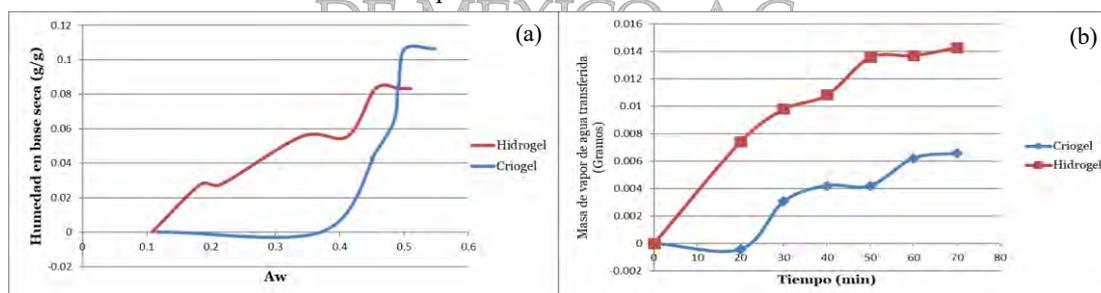


Figura 3. (a) Isotermas de sorción a 20°C (b) Tasa de transferencia de humedad

De acuerdo con lo descrito por Bronlund y Paterson [9] el arreglo molecular de un material tendrá un efecto directo sobre su interacción con el agua, así un arreglo cristalino significa una mayor interacción intramolecular y una disminución de los sitios polares disponibles, mientras que conforme se va reduciendo este arreglo, es decir, aumenta el amorfismo de la estructura molecular, estos sitios disponibles se incrementan en número. El arreglo cristalino es entonces, menos afín al agua y la isoterma de sorción del criogel lo confirma (Figura 3a), siendo que al llevar a cabo la criogelificación se disminuye la afinidad al agua, la isoterma se aproxima a un comportamiento potencial, aunque no del todo. Mientras que conforme aumenta el amorfismo, la isoterma se va alejando de este comportamiento potencial, como se observa para

el caso de la película de hidrogel, esto se interpreta como una menor cristalinidad del sistema y, por lo tanto, menor número de las interacciones intramoleculares del sistema que se forman al criogelificar. La figura 3b muestra los gramos de humedad que ingresaron a la cámara seca durante la prueba de permeabilidad, las variaciones de la pendiente coinciden con disminución o aumento del diferencial de presión de vapor entre el interior de la cámara seca y el ambiente.

Se obtuvo la permeabilidad de las películas $3.9 \times 10^{-6} \pm 9.4 \times 10^{-7}$ g/s m Pa para las películas de hidrogel, y $2.39 \times 10^{-6} \pm 4.97 \times 10^{-8}$ g/s m Pa. Entre los resultados de permeabilidad, se encontró que las películas de criogel fueron, en promedio un 63.2% menos permeables que las películas de hidrogel, esto se puede interpretar como una reducción del 63.2% de los sitios polares disponibles en el sistema al criogelificar. Los valores para permeabilidad obtenidos son altos, en comparación con los descritos por Bertuzzi [10] y Zaritzky [11], ello se atribuye a la presencia de burbujas de aire (micro y macroscópicas) descrita para la figura 1, ya que ello implica espacio libre para el paso de la humedad y representaría también una disminución del espesor efectivo como barrera impermeable a la humedad.

Conclusiones

La criogelificación tiene un efecto sustancial e interesante sobre la estructura y propiedades de una película de almidón waxy, específicamente mejorando sus propiedades como barrera a la humedad sin interferir de manera importante sobre las propiedades mecánicas, además de ser una tecnología compatible con otros compuestos, y que puede desarrollarse para su aplicación en diversas áreas de investigación.

Referencias

- [1] Fernández-Valdés, D., Bautista, B., Fernández-Valdés, Ocampo, A., García, A., Falcón, A. (2015). Películas y recubrimientos comestibles: una alternativa favorable en la conservación poscosecha de frutas y hortalizas. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, **24**(3), 52-57.
- [2] Hagenmaier, R., Shaw, P. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (Hydroxypropyl)methylcellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38**, 1799-1803.
- [3] Mohammadi, A., Karim, A., Mahmud, S., Robal, M. (2012). Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of Food Engineering*, **113**, 511-519.
- [4] Roshafima, R. Ali, W., Rahman, W., Kasman, R., Ibrahim, N. (2012). Starch Based Biofilms for Green Packaging. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, **6**(10), 937-941.
- [5] Hung, P., Maeda, T., Morita, N. (2007). Study on Physicochemical Characteristics of Waxy and High amylose Wheat Starches in Comparison with Normal Wheat Starch. *Wiley Online Library*, **59**(3-4), 117-196.
- [6] Coria, H.J., Méndez, A.A., Meléndez, P.R., Rosas, M.M.E., Arjona, R.J.L. (2018). Thermal, Structural, and Rheological Characterization of Waxy Starch as a Cryogel for Its Application in Food Processing. *Polymers* **10**(359), 1-13.
- [7] World Meteorological Organization. (2008). Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation, Geneva Switzerland pp 716.
- [8] Kumar, A., Mishra, R., Reinwald, Y., Bhat, S. (2010). Cryogels: Freezing unveiled by thawing. *Materials Today*, **13**(11), 42-44.
- [9] Bronlund, J., Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *International Dairy Journal*, **14**, 247-254.

[10] Bertuzzi, M., Armada, M., Gottifredi, J. C., Aparicio, A. R., Jimenez, P. (2003). Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. Secretaría de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina, pp 513.

[11] Zaritzky, N. (2007). Películas biodegradables y recubrimientos comestibles a base de hidrocoloides: caracterización y aplicaciones. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA, Argentina), pp 23.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Cuantificación de lactobacilos y concentración de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogurt bebible

Sugey E. Herrera-de Jesús¹, María F. López-Rodríguez¹, Carlos Padua-Ahumada¹, Fernanda Sánchez-Carmona¹, Thania Castillo Vásquez¹, Yissel Tablada Aguilar¹.

¹Universidad del Valle de México, Campus Toluca. Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT). Laboratorio de Microbiología sugey_herrera97@hotmail.com

Resumen

El objetivo fue cuantificar los lactobacilos y concentración de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogurt bebible. Se realizó una dilución de tres marcas (A, B y C), se sembraron en placas, se incubaron, se cuantificaron las UFC/ml y determino el ácido láctico por acidez titulable. Se tuvo la mayor concentración de lactobacilos en las marcas A y B pero la mayor concentración de ácido láctico fue para la marca A y las menores concentraciones en ambas variables fue en la marca C. Se concluye, que la producción de ácido láctico depende de la concentración de lactobacilos y la más alta fue para el yogur marca A que pudiera contribuir a mejores estándares de calidad en la industria.

Introducción

Dentro de los alimentos funcionales o alimentos que promueven la salud de las personas se tiene el yogurt entre otros alimentos que contiene microorganismos como probióticos, los cuales son suplementos de microorganismos vivos que afectan benéficamente al huésped al mejorar el balance microbiano intestinal. Las bacterias que se encuentran en este producto son principalmente miembros del género *Lactobacillus* y *Bifidobacterium* (Parra, 2012). Los *Lactobacillus*, son microaerófilos o anaerobios. Algunos bacilos forman parte de la flora intestinal normal y pueden predominar en lactantes e individuos con ingestión elevadas de azúcares, especialmente lactosa. Las bacterias ácido lácticas (BAL) están presentes en la alimentación del hombre desde hace mucho tiempo y es posible encontrarlas en diferentes productos de leche fermentada como jocoque y yogurt, también se encuentran en quesos frescos y madurados (Mateo, 2002). Con la denominación de “bacterias ácido lácticas” (BAL) se generaliza a un grupo de bacterias que fermentan azúcares como glucosa y lactosa para producir ácido láctico. Dentro de este grupo se reconoce la existencia de microorganismos aerobios, anaerobios y anaerobios facultativos. Los géneros representativos de las BAL se denominan: *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Streptococcus*, *Bifidobacterium* y *Pediococcus*. Con excepción de *Bifidobacterium*, todos son aeróbicos (Torres, 1999). Las BAL están representadas por varios géneros con características morfológicas, fisiológicas y metabólicas en común, en general son cocos o bacilos, producen ácido láctico como el único o principal producto de la fermentación (Vázquez y col., 2009). Los microorganismos son generalmente utilizados como cultivos iniciadores en la elaboración y conservación de productos lácteos, como leche acidificada, yogurt, mantequilla, crema y quesos (Carr y col., 2002). Por ende el objetivo del estudio fue cuantificar los lactobacilos y concentración de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogurt bebible.

Exposición

En el mercado existen una diversidad de marcas en presentación de yogurt bebible, lo importante es saber si estas marcas están aportando una gran cantidad de lactobacilos para el consumidor, ya que estos productos se promocionan con estos y más beneficios para los clientes. Por tanto, de verdad es cierto o hay algunos otros factores que estén alterando dicha concentración de microorganismos.

Materiales y Métodos

Se realizó una encuesta en diferentes supermercados en la ciudad de Metepec, Estado de México para conocer cuáles son los yogurt bebibles más consumidos y se seleccionaron tres marcas que se clasificaron con base al sector al cual va dirigido y por precio marca A (Ideal para la familia-precio elevado), marca B (Ideal para la digestión-precio intermedio) y marca C (Ideal para los chavos-menor precio). Se hizo una

dilución de los yogures con base a la NOM-110-SSA1-1994 Preparación y dilución de muestras de alimentos para su análisis microbiológico, se prepararon placas con medio estéril MRS, se sembraron las diluciones 10^5 , 10^6 y 10^7 por el método de extensión en placa por triplicado e incubaron a 35°C por 48 hrs. Después de la incubación se realizó el conteo de UFC/ml en una cuenta colonias. Para determinar la cantidad de ácido láctico se llevó a cabo por acidez titulable expresada como porcentaje de ácido láctico en 10 ml de yogur por triplicado. Así mismo, se realizó un ANOVA para cada variable con una comparación de medias usando una prueba de Tukey.

Resultados y Discusión

Se muestran en los Cuadro 1 el promedio de ácido láctico, en el Cuadro 2 y Figura 1 el conteo para las UFC/ml y las colonias de lactobacilos en agar MRS, respectivamente. Se observa una mayor cantidad de ácido láctico de 1.11% en la marca A, valores intermedios de .9% de ácido láctico en la Marca B y la menor cantidad de ácido láctico de .66% en la Marca C. Así mismo, las UFC/ml presentan una tendencia similar a la cantidad de ácido láctico siendo mayor en las Marcas A y B pero menor en la Marca C.

Cuadro 1. Promedio de ácido láctico en tres marcas comerciales de yogur bebible

A	1.11 a ¹
B	.90 b
C	.66 c

¹Valores con letras iguales en la columna no son diferentes entre sí (P>0.05, Tukey)

Cuadro 2. Promedio de UFC/ml en tres marcas comerciales de yogur bebible

MARCAS			
Dilución	A	B	C
10^5	1.78×10^{12} a ¹	2.56×10^{12} a	1.5×10^{11} b
10^6	2.2×10^{13} a	3.5×10^{13} a	0 b
10^7	1.0×10^{14} a	4.2×10^{14} a	0 b

¹Valores con letras iguales en cada fila no son diferentes entre sí (P>0.05, Tukey)



Figura 1. Colonias de Lactobacilos en las diluciones 10^5 , 10^6 y 10^7

El comportamiento de los datos es claro, ya que, a mayor cantidad de ácido láctico la tendencia sería un mayor número de lactobacilos y la Marca A y B presentaron este comportamiento mientras que la Marca C tiende a ser menor esa tendencia. Considerando que los lactobacilos ocupan la lactosa de la leche para fermentarla y producir ácido láctico. Así mismo, Vergel et al (2018), reportan que conforme pasan los días de fermentación aumentan las UFC/ml de *Lactobacillus casei* subsp. *defensis* en un yogur firme de 1.0×10^{12} CFU/mL en el día cero y 11.0×10^8 CFU/mL a los 15 días, lo cual presenta cierta relación con los datos de este estudio, pero hay que considerar que quizás la fecha de caducidad del yogur pudiera tener

alguna influencia en la concentración de *Lactobacillus* pero que fue un parámetro no estudiado. Así mismo, en este estudio solamente se consideró el conteo de *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* pero con base a la NOM-181-SCFI-2010, yogurt denominación, especificaciones fisicoquímicas y microbiológicas, informa que el yogurt deberá contener como mínimo 107 UFC/g de la suma de *Streptococcus thermophilus* y *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* viables.

En relación a la cantidad de ácido láctico la NOM-181-SCFI-2010 marca un valor mínimo de 0.5 %, lo cual las tres marcas evaluadas están dentro de lo establecido por la norma con un valor mínimo de .66% en la marca C que fue el yogur del sector “Ideal para los chavos-menor precio” y un valor mayor en la marca A que fue el yogur “Ideal para la familia-precio elevado”.

Conclusiones. Se concluye que la producción de ácido láctico depende de la concentración de lactobacilos, y la mayor concentración fue en las Marca A y B que se considera un producto en el mercado de mayor precio e ideal para la salud, respectivamente que pudo contribuir a mejores estándares de calidad en la industria. Aunque pudieran existir otras variables no estudiadas en este trabajo que influyeron como el tiempo de fermentación, cantidad de lactosa y la fecha de caducidad.

Referencias.

Carlos Vergel, Carmen Mantilla, Solange Bravo, María Morales, Doris Medina, Jesús Ibarra, William Moreno, Luis Gutiérrez-Peña, Isbery Pérez, Roxy Chirinos, Juana Villarreal, José Vielma. (2018). Identification and quantification of *Lactobacillus casei* subsp. *defensis* from firm yogurt and buttermilk. Need for proper labeling of these foods. Acta Bioclínica. Volumen 8, N° 15

Carr, F. J., Chill, D. y Maida, N. (2002). The lactic acid bacteria: A literatura survey. Critical Reviews in Microbiology. 28(4): 281-370

Parra J.C. (2012). Yogur en la salud humana. Revista Lasallista de Investigación. 9 (2): 162- 177. Antiquia, Colombia.

Vazquez, S.M., Suarez, H. y Zapata, S. (2009). Utilizacion de sustancias antimicrobianas producidas por bacterias ácido lácticas en la conservación de la carne. Revista Chilena de Nutricion . 36 (1): 64-71.

NOM-181-SCFI-2010, yogurt-denominación, especificaciones fisicoquímicas y microbiológicas, información comercial y métodos de prueba, disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5167303&fecha=16/11/2010

Mateos, J.A. (2002). Aspectos Básicos de la Tecnología de las Leches Fermentadas. En Alimentos Funcionales. Probióticos. [R.M. Ortega, A. Marcos, J. Aranceta, J.A. Mateos, A.M. Requejo, L. Serra.] Ed.Médica Panamericana. Cap. 6. “La química nos une”

Torres, V.R. (1999). Flora Intestinal, Probióticos y Salud. Ed. Gráfica Nueva. México.

Modelado matemático del proceso de secado por infrarrojo de pitaya de mayo (*Stenocereus Griseus H.*) y caracterización fisicoquímica para la determinación de betalaínas.

Paulina Vargas Rodríguez,¹ Gustavo Ríos Moreno,¹ Ma. Guadalupe Félix Flores,¹ Ivan Cruz Reyes¹

Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus UAZ Siglo XXI, Carr. a Guadalajara km 6, Ejido La Escondida, Zacatecas, Zac., México C.P. 98160

Resumen

La Pitaya de mayo (*Stenocereus griseus H.*) es una fuente potencial de betalaínas. Las betalaínas son compuestos interesantes debido a su potencial uso como colorantes y sensibilizadores en celdas solares. En este trabajo, se presenta el modelado matemático del proceso de secado de pitaya de mayo por Infrarrojo a temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C. Se ajustaron nueve modelos matemáticos previamente reportados en la literatura para describir el proceso de secado a los datos experimentales, y se propone uno nuevo que según parámetros estadísticos se ajusta mejor. El efecto de la temperatura en la degradación de los diferentes tipos de betalaínas y en el color observado se determinó mediante espectroscopía UV-vis y colorimetría Hunter-Lab, respectivamente, encontrando que la temperatura óptima de secado correspondió a 60° C.

Introducción

Las pitayas de mayo (*Stenocereus griseus H.*) son el fruto de una especie de cactus originario del occidente de México, cuyo color varía de rojo, amarillo, anaranjado y rosa/violeta, debido al contenido de una familia de compuestos denominada betalaínas. En todos los casos, las betalaínas son derivados del ácido betalámico. Dependiendo de los sustituyentes en el nitrógeno del ácido betalámico, se agrupan en dos familias: a) Betaxantinas [Bx], con aminoácidos como sustituyentes (de color amarillo-naranja, $\lambda^{max} = 480\text{nm}$), y b) Betacianinas [Bc] con derivados del ciclo *DOPA* como sustituyente (rojo-violeta, $\lambda^{max} = 535\text{nm}$) y cuyas estructuras generales se presentan en la **Figura 1**.

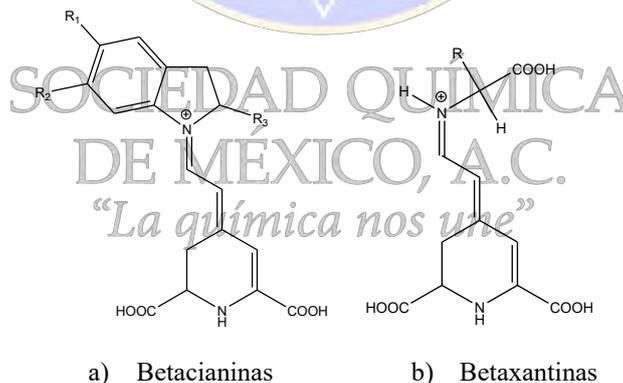


Figura 1. Estructura general de betacianinas y betaxantinas.

Debido a que este fruto se cosecha sólo de manera estacional, no es posible su aprovechamiento durante todo el año, especialmente si consideramos que se degradan al poco tiempo de cosecharse. De esta forma, su comercialización sólo se limita a las zonas donde se cultivan. Por tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías que permita procesarlas para su aprovechamiento, resulta altamente atractivo. Un uso potencial, es su aprovechamiento como fuente natural de betalaínas las cuales se pueden usar como sensibilizadores de celdas solares dando muy buenos resultados, lo que resultaría en beneficios económicos a los pobladores que cosechan este tipo de frutos.¹

El secado es la eliminación de la mayoría del agua contenida en la fruta o verdura (a un nivel inferior a su actividad de agua). Varios métodos de secado están disponibles comercialmente y la selección del método óptimo está determinada por los requisitos de calidad, las características de la materia prima y los factores económicos. El calentamiento por infrarrojos ofrece muchas ventajas sobre el secado convencional en condiciones de secado similares. Estos pueden incluir un menor tiempo de secado, alta eficiencia energética, productos terminados de alta calidad, temperatura uniforme en el producto durante el secado y una menor necesidad de flujo de aire a través del producto.ⁱⁱ El secado por infrarrojos se ha investigado como un método potencial para obtener alimentos secos de alta calidad, que incluyen frutas, verduras y granos.ⁱⁱⁱ

Metodología experimental

Este trabajo se realizó en el laboratorio de investigación en química aplicada de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Todos los reactivos y disolventes fueron de la marca Aldrich y se utilizaron sin purificación posterior. El secado de Pitayas rojas por IR se llevó a cabo en una . La caracterización por espectroscopía VV-vis se realizó con espectrofotómetro marca PerkinElmer, modelo Lambda XLS. El color se determinó mediante un colorímetro Hunter-Lab, marca colorimeters, modelo AMT506. Las pitayas se adquirieron de productores locales en el mercado municipal de Tabasco, Zac. durante el mes de mayo del 2018. El fruto se lavó, se peló y se obtuvieron muestras del mesocarpio en cubos de 1 cm de ancho con un peso de 1 g de la pulpa, y se introdujo en la termobalanza. Se registró el peso de la muestra a intervalos de 5min. El experimento se programó para que se detuviera automáticamente cuando la masa permaneció constante durante 5 min. Se realizaron experimentos a 40, 50, 60 y 70 °C.

Para describir el proceso de secado diez modelos matemáticos reportados previamente en la literatura y mostrados en la **Tabla 1** se ajustaron a los valores del contenido de humedad con respecto al tiempo. Adicionalmente, se propuso un nuevo modelo matemático, con el que se obtuvo un mejor ajuste para predecir los datos experimentales de la MR. Las constantes empíricas de los modelos se obtuvieron minimizando la sumatoria de los residuos al cuadrado entre la relación de humedad experimental y calculada ($\sum(MR_{exp} - MR_{cal})^2$). La minimización se llevó a cabo utilizando la herramienta Solver de la hoja de cálculo Excel® de Microsoft Office.

Tabla 1. Modelos matemáticos para el secado de frutas y verduras

No.	Nombre del Modelo	Modelo	Referencia
1	Newton o Lewis	$MR = e^{-kt}$	iv
2	Page	$MR = e^{-kt^n}$	v
3	Henderson and Pabis	$MR = a e^{-kt}$	vi
4	Two term	$MR = a e^{-k_0t} + b e^{k_1t}$	vii
5	Two term exponential	$MR = a e^{-kt} + (1 - a) e^{-kat}$	viii
6	Aproximation of diffusion	$MR = a e^{-kt} + (1 - a) e^{-kbt}$	ix
7	Verma et al	$MR = a e^{-kt} + (1 - a) e^{-gt}$	x
8	Logarithmic	$MR = a e^{-kt} + b$	xi
9	Midilli	$MR = a e^{-kt^n} + bt$	xii

Para el análisis por espectroscopia UV-vis en muestra fresca, la pieza se lavó con agua, se les cortó una rodaja en el centro longitudinal de tal forma que abarcara todo el mesocarpio y se homogenizó la pulpa, se tomó 0.5g de la pulpa homogenizada y se extrajeron las betalainas con 10 mL de una disolución 1:1 de agua-etanol con agitación vigorosa durante 5 min. Transcurrido ese tiempo, el extracto se filtró sobre una cama de tierras diatomeas y el filtrado y los lavados se diluyeron a 25 mL con agua destilada, para su análisis en un espectrofotómetro en todo el intervalo del ultravioleta y el visible. Para el caso de las muestras deshidratadas se pesó aproximadamente 0.01g de muestra, se extrajo con 4 ml de disolución agua:etanol 1:1 y se aforo a un volumen de 10 ml, posteriormente se filtró y se procedió al análisis por UV-vis. La concentración de las betalainas se realizó mediante el método propuesto por Nilsson, utilizando valores promedio para los coeficientes de absorptividad molar y pesos moleculares: $\epsilon \approx 60,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}$, y $PM \approx 550 \text{ g mol}^{-1}$ para las betacianinas, y $\epsilon \approx 48,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}$, y $PM \approx 308 \text{ g mol}^{-1}$ para las betaxantinas.^{xiii}

Resultados y discusión

Los nueve modelos matemáticos para describir la variación de MR (humedad relativa) con respecto al tiempo, reportados previamente y que se muestran en la **Tabla 1**, así como un nuevo modelo empírico propuesto en este trabajo que se muestra en la **Ecuación 1**, se ajustaron a los valores experimentales de MR a cada temperatura de secado.

$$MR = n e^{-kt^{n+an}} - a$$

Ecuación 1

El mejor modelo se determinó a partir del valor de cuatro parámetros estadísticos: el coeficiente de correlación (R^2), la chi-cuadrada reducida (χ^2), la raíz cuadrada del error medio (RMSE) y el promedio del porcentaje del error relativo medio (%E_{medio}). Se ha establecido en la literatura que aun cuando el R^2 sea cercano a la unidad, no necesariamente implica que el modelo de regresión producirá predicciones precisas de observaciones futuras.^{xiv} En su lugar, un criterio generalmente aceptado es usar otros parámetros estadísticos: cuanto mayor sea el coeficiente de correlación y menores los valores de chi-cuadrada reducida, la raíz cuadrada del error medio y el porcentaje del error medio, se considera mejor el ajuste.

En la **Tabla 2** se muestran los parámetros estadísticos de los modelos matemáticos usados para describir el proceso de secado, en este caso fueron tres modelos: el propuesto por el grupo de investigación, el de Verma y col, y el de Midilli y col., cabe señalar que el propuesto por el grupo de investigación fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales con una $R^2 = 0.9994$, $X^2 = 4.52 \times 10^{-5}$, una $P = 8.67$ y un RMSE = 0.006.

Tabla 2. Parámetros estadísticos de los modelos que mejor se ajustaron a la curva de secado

Modelo	T °C	R ²	X ²	P	RMSE
Propuesto	40	0.999518924	3.8273E-05	8.85255415	0.00611304
	50	0.999439556	4.8669E-05	6.48836891	0.00685636
	60	0.999103825	6.701E-05	10.4760471	0.00795531
	70	0.999660626	2.6753E-05	8.86881272	0.00501153
Promedio		0.999430733	4.5176E-05	8.67144571	0.00648406
Verma	40	0.997548448	0.00019315	57.5338376	0.01378715
	70	0.99875697	9.799E-05	33.6267538	0.00959118
Promedio		0.998152709	0.00014557	45.5802957	0.01168916

Midilli	50	0.999306554	6.0855E-05	23.687267	0.00761954
	60	0.99705783	0.00022421	46.7546	0.01439737
Promedio		0.998182192	0.00014253	35.2209335	0.01100845

Los espectros UV-vis a cada temperatura se presentan en la **Figura 2**. Se observa que la muestra fresca es la que presenta una mayor absorbancia a 490 y 535 nm en comparación a las muestras deshidratadas que también tuvieron sus máximos de absorbancia a estas longitudes de onda y que presentan espectros con una tendencia casi idéntica, sin embargo, es evidente que las absorbancias máximas para cada espectro son totalmente distintas, esto se demuestra mejor en la **Tabla 3**.

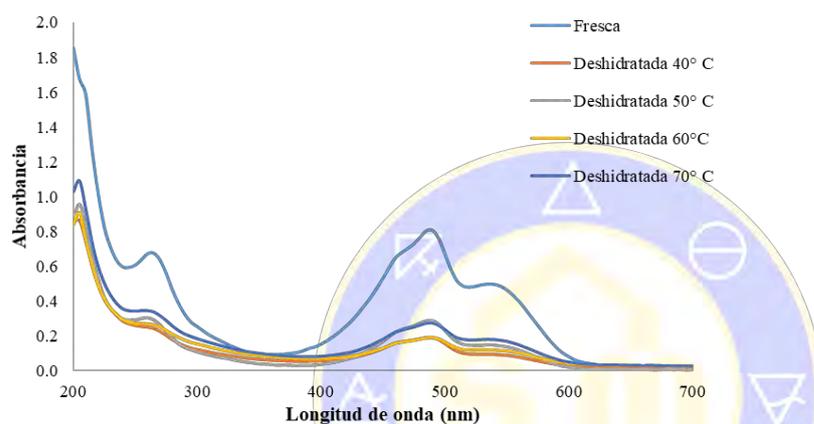


Figura 2. Espectros UV-vis de cada una de las muestras de pitaya roja, frescas y deshidratadas.

Para obtener una mejor interpretación de los datos obtenidos por UV-vis se procedió a calcular la concentración en mg/100 equivalentes a muestra fresca, con estos se hizo una serie de ajustes para que las concentraciones de las muestras deshidratadas se presentaran como equivalentes en muestra fresca. Para calcular las concentraciones se utilizó el método de Nilsson junto con la ecuación de Lambert-beer. Estos valores de concentración se muestran en la **Tabla 3**, como se observa, la muestra fresca presenta una mayor concentración de betalainas con un total de 117.11 mg/100g de muestra, sin embargo, en muestra deshidratada, hubo una disminución en el contenido de betalainas, pero al analizar los resultados la muestra deshidratada a 60° C es la que presenta una semejanza en el porcentaje de cada tipo de betalainas comparando con la muestra fresca. Concluyendo con esto, que la muestra con menos degradación en el color fue la deshidratada a 60° C, mientras en la que hubo más degradación fue la deshidratada a 70° C, ya que hubo un aumento en la concentración de betaxantinas, lo cual puede deberse a la conversión termoquímica de betacianinas a betaxantinas.

Tabla 3. Concentración de betalainas en pitaya roja fresca y deshidratada.

Muestra	λ	A	C (mg/100g fresca)
Fresca	490 nm	0.806	62.25
	535 nm	0.497	54.86
Deshidratada a 40° C	490 nm	0.188	28.56
	535 nm	0.093	14.11
Deshidratada a 50° C	490 nm	0.287	36.18
	535 nm	0.148	22.45
Deshidratada a 60° C	490 nm	0.189	19.96
	535 nm	0.119	18.10
Deshidratada a 70° C	490 nm	0.273	34.08
	535 nm	0.179	27.15

Ahora, interpretando los parámetros HunterLab reportados en la **Tabla 4**, y específicamente con la escala RGB (rojo, verde, azul) se observa que conforme aumenta la temperatura de secado, aumenta el % de rojo en la muestra, exceptuando esto en la muestra deshidratada a 70 °C, esto podría deberse a que al momento de que la muestra se encuentra a una temperatura tan elevada exista ya una degradación del color total. Sin embargo, tomando en cuenta los parámetros a y b, los cuales se relacionan con el color rojizo y amarillento, respectivamente, se observa que la muestra deshidratada a 60° C presentó colores más intensos tanto rojizos como amarillentos en comparación con las otras muestras. Lo anterior concuerda con los resultados de espectroscopia UV-vis de que la muestra deshidratada a 60° C presenta una mejor conservación del contenido de betalainas.

Tabla 4. Color de pitaya roja en escala HunterLab

Muestra	L*	a*	b*	RGB	%RGB		
Deshidratada a 40° C	32.78	20.3	6.01	109 64 69	42.7	25.1	27.1
Deshidratada a 50° C	38	13.91	2.11	112 81 87	43.9	31.8	34.1
Deshidratada a 60° C	30.76	28.62	9.73	115 52 59	45.1	20.4	23.1
Deshidratada a 70° C	29.69	16.82	4.5	96 60 64	37.6	23.5	25.1

Conclusiones

Se estudió el efecto del secado por infrarrojo en muestras de pitaya roja, con lo que se determinó que la temperatura óptima para el secado de esta fruta es a 60° C, ya que hubo una menor degradación en la concentración de betalainas y por lo tanto en el color. Además, se propuso un nuevo modelo matemático para describir la variación de humedad relativa mediante el proceso de secado, resultando que este modelo se ajusta mejor a los datos experimentales que los reportados previamente en la literatura, comprobándose con parámetros estadísticos.

Referencias

- I. Oprea, C. I.; Dumbravă, A., Enacheb, I., Georgescu, A., Girt, M. A.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 240, 5–13, 2012
- II. Sharma, G. P., Verma, R. C., Pathare, P. *Journal of Food Engineering*, 67, 361–366, 2005
- III. Zhu, K., Zou, J., Chu, Z., Li, X. *Heat Transfer-Asian Research*, 31(2), 141–147, 2002
- IV. Bruce, D.M.; *Journal of Agricultural Engineering Research*, 32, 337–347, 1985
- V. Page, G. E.; Department of Mechanical Engineering, 1949
- VI. Henderson, S. M., Pabis, S.; *Journal of Agricultural Engineering Research*, 6, 169–174, 1961
- VII. Henderson, S. M.; *Transactions of the ASAE*, 17, 1167–1168, 1974
- VIII. Sharaf, E. Y. I., Blaisdell, J. L., Hamdy, M. Y.; *Transactions of the ASAE*, 23, 5, 1261–1265, 1980
- IX. Yaldiz, O., Ertekin, C., Uzun, H.I.; *Energy*, 26, 457–564, 2001
- X. Verma, L.R., Bucklin, R.A., Endan, J. B., Wratten, F. T.; *Transactions of the ASAE*, 85, 296–301, 1985
- XI. Togrul, I. T., Pehlivan D.; *Journal of Food Engineering*, 55, 209–216, 2002
- XII. Midilli, A., Kucuk, H., Yapar, Z.; *Drying Technology*, 20, 7, 1503–1513, 2002
- XIII. Nilsson, T.; *Lantbrukshögskolans Annaler*, 36, 179-178, 1970
- XIV. Valderrama J.O., Campusano R.R.; *Uso y mal uso del coeficiente R2 en modelos de correlación y predicción*, 10o congreso Interamericano de computación Aplicada a la Industria de Procesos, ISBN: 978-84-8458-356-1, 2011

Determinación de glucosinolatos en tres cepas de hojas de moringa (*Moringa oleifera*), su eliminación y evaluación de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones del material destoxificado

Bernardo Lucas Florentino^{1*}, Rosa N. García Villalobos^{1†} y Ruth Bustamante García²

¹ Departamento de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

² Departamento de Biología, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

* berlucas@unam.mx

Las hojas del árbol de moringa (*Moringa oleifera*), se proponen como complemento de la dieta en comunidades donde se presenta problema de desnutrición; sin embargo, este material biológico puede contener glucosinolatos (GL), considerados factores tóxicos; por lo que se realizó la determinación de éstos y aquel material arriba del límite máximo permitido (LMP) para GL, se procedió a su eliminación (destoxificación). Una vez contando con suficiente material destoxificado (< LMP para GL), se realizó el bioensayo de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones, evaluándose parámetros de crecimiento corporal, hematológicos y de algunos órganos morfología e histología. Las 3 cepas de hojas resultaron con un nivel de GL arriba del LMP y con la evaluación toxicológica, se logró obtener NOELs preliminares.

Introducción

Desde un inicio el hombre ha sustentado una lucha continua por satisfacer sus necesidades alimenticias, actividad que seguirá siendo de las principales del presente y futuro. Actualmente todavía se presenta el problema de desnutrición en nuestro país, donde la desnutrición proteínico-energética sigue siendo un problema de salud pública, que afecta a la población de bajos recursos, particularmente a las comunidades rurales y en especial al sector infantil (1, 2). No obstante que México cuenta con una gran biodiversidad vegetal, hay muchas especies que están subvaloradas o subutilizadas, algunas con justa razón, por contener factores tóxicos naturales, que no permiten su utilización directa; sin embargo, con un adecuado proceso de eliminación o inactivación de estos factores tóxicos (destoxificación), se podrían proponer para alimentación animal y posiblemente como complemento en la dieta humana (1, 3-6).

Las hojas del árbol de moringa (*Moringa oleifera*), se han propuesto como complemento de la dieta en comunidades donde se presentan problemas de desnutrición, debido a su aporte de nutrientes, en especial de proteína; sin embargo, se menciona la presencia de isotiocianatos en esta familia de plantas; además, de un trabajo previo, se observó que su proteína tiene un pobre perfil de aminoácidos indispensables, observándose del bioensayo un pésimo desarrollo de los animales ensayados, con excepción del grupo control (2, 5-7).

El presente trabajo tiene la finalidad de cuantificar la concentración de glucosinolatos totales (TGL) en tres cepas de hojas de moringa en forma de harina que se cultivan en el país y de aquellas que su concentración este arriba del límite máximo permitido (LMP) se procederá a su eliminación (destoxificación). Contando con suficiente harina de moringa destoxificada (HMD) de las tres cepas, se desarrollará el bioensayo de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones, donde se evaluarán parámetros de crecimiento corporal, hematológicos y de algunos órganos la valoración morfológica e histológica, para que una vez analizados éstos resultados, estar en la posibilidad de proponer el nivel donde no se observe efecto adverso (NOEL), del material biológico destoxificado (3-7).

Material y métodos

El material biológico fue obtenido de Puebla (P), Oaxaca (O) y Michoacán (M), donde se cultiva esta especie vegetal y de un estudio previo, mostraron un potencial alimenticio (2). Se desarrolló un método para la cuantificación de glucosinolatos y de aquel material arriba de 0.5% que es el LMP para TGL, se

procedió a su purificación (destoxificación) a nivel laboratorio y posteriormente a escala semi-piloto, con un seguimiento en la concentración de TGL en el material destoxificado, hasta obtener un nivel abajo del LMP, denominándose dicho material harina de moringa destoxificada (**HMD**) (3, 6, 7). A las 3 cepas de HMD, se les realizó la evaluación de toxicidad subcrónica por vía oral en ratones machos raza Hsd:ICR/CD-1, recomendados para estudios toxicológicos (8). Se ensayaron 50 ratones distribuyéndose de acuerdo a la **Tabla 1**.

Tabla 1. Lotes de animales formados en el bioensayo toxicológico

Grupo	Alimento proporcionado	% de HMD	Clave del grupo
Control	Pellets Tekland 2018S®	-----	CPT
		10.0	HMDP10
	Pellets con HMD de Puebla (HMDP)	20.0	HMDP20
Hojas de moringa destoxificada (HMD)		30.0	HMDP30
		10.0	HMDO10
	Pellets con HMD de Oaxaca (HMDO)	20.0	HMDO20
		30.0	HMDO30
		10.0	HMDM10
	Pellets de HMD de Michoacán (HMDM)	20.0	HMDM20
		30.0	HMDM30

® Marca registrada de Pellets especiales para alimentación de roedores de laboratorio ($\geq 18\%$ de proteína)

Como se observa de la **Tabla 1**, se ensayaron 10 grupos cada uno formado por 5 animales ($n = 5$), donde hay un control y tres dosificaciones de de HMD de cada una de las regiones obtenidas. Se suministró agua y alimento *ad libitum*, llevándose un control de peso individual y alimento consumido cada tercer día y durante todo el experimento se observaron detalladamente los animales, con el fin de aplicar el punto final humanitario si era necesario (9). La noche previa al final del experimento que duro 28 días, se retiro el alimento y sólo se deajo agua (ayuno), para que el último día, una vez pesado los animales, se obtuviera por punción seno-orbital previa anestesia de los animales, aproximadamente 350 μL de sangre, con la finalidad de realizar el hemograma y la química sanguínea individual y a continuación se procedió con la eutanasia, para realizar la necropsia y obtener los siguientes órganos: hígado, riñones, corazón y pulmones, los cuales inmediatamente se pesaron para obtener la relación porcentual de éstos; además, se realizó el examen morfológico por personal especializado y los órganos se colocaron separadamente en frascos con formol amortiguado, para su posterior estudio histológico (8, 9).

Resultados y discusión

Como se mencionó de un estudio previó, las 3 cepas de hojas de moringa estudiadas en forma de harina, tienen un contenido apreciable de proteína ($\geq 20\%$) y también significativo de grasa ($> 6\%$) (2); por lo cual, una vez que se desarrolló y montó la metodología para determinar glucosinolatos totales (TGL), se tuvieron que desengrasar las harinas para realizar la cuantificación de TGL, resultando que estos factores tóxicos estuvieron arriba del LMR para TGL en las 3 cepas, como se puede observar de la **Tabla 2**; por lo cual, se precedió a su purificación, usando dos sistemas de extracción: metanol-agua 70% (v/v) y etanol-agua 80% (v/v) a 80 ± 2 °C por espacios de tiempos de 2 a 8 hrs., en sistemas Soxhlet con junta esmerilada 34/45 (7). Una vez obtenida la destoxificación a nivel laboratorio, se procedió a montar un dispositivo tipo Soxhlet para procesar aproximadamente 1½ kg de harina de moringa y llevar un seguimiento en la concentración residual de TGL en el material destoxificado.

Tabla 2. Concentración de TGL en material biológico en forma de harina^a

Procedencia	Hojas originales ^b	Hojas procesadas (HMD) ^b
Puebla	4.62 ± 0.035 (0.75)	0.10 ± 0.002 (2.00)
Oaxaca	4.56 ± 0.004 (0.09)	0.34 ± 0.004 (1.18)
Michoacán	4.61 ± 0.013 (0.28)	0.14 ± 0.006 (4.29)

^a Expresado en porcentaje (%), donde el LMP para TGL es de 0.5%

^b Valor promedio ± desviación estándar, determinación por triplicado (n = 3); entre paréntesis su CV

De la **Tabla 2** se observa que con el proceso aplicado a las 3 cepas de hojas de moringa, se logró el objetivo de tener un material biológico abajo del LMP para TGL y contando con suficiente HMD de las 3 procedencias, se desarrolló el bioensayo toxicológico subcrónico en ratones, del cual todos los animales finalizaron el estudio, ya que a ninguno se les aplicó el punto final humanitario, como se puede observar de la **Figura 1**, donde se ve de izquierda a derecha: lote HMDO30 (ver Tabla 1) y el lote control. En la **Tabla 3**, se



Figura 1. Ratones ensayados al final del estudio

presentan los resultados de los parámetros de crecimiento de los animales del bioensayo, el cual arrojó un panorama final de la evaluación de toxicidad subcrónica por vía oral, ya que los demás parámetros hematológicos, morfológicos e histológicos evaluados, confirmaron los resultados aquí presentados.

Tabla 3. Parámetros de crecimiento del bioensayo subcrónico por vía oral

Clave (ver Tabla 1)	Incremento de peso (g) ^a	Alimento consumido (g) ^a	Eficiencia Alimenticia (%EA) ^b
CPT	17.38	125.94	13.80 ± 0.964 (6.98) ^A
HMDP10	17.24	138.36	12.46 ± 3.674 (29.49) ^A
HMDP20	14.60	146.88	9.94 ± 3.409 (34.29) ^A
HMDP30	15.16	154.77	9.79 ± 2.564 (26.19) ^B
HMDO10	18.34	125.88	14.57 ± 2.175 (14.93) ^A
HMDO20	17.16	135.92	12.62 ± 1.204 (9.54) ^A
HMDO30	18.66	158.00	11.81 ± 1.345 (11.39) ^A
HMDM10	17.98	133.38	13.48 ± 1.480 (10.98) ^A
HMDM20	15.24	126.84	12.01 ± 1.554 (12.94) ^A
HMDM30	15.84	142.13	11.14 ± 1.504 (13.50) ^B

^a Se presenta el valor promedio individual, obtenido durante el bioensayo toxicológico (28 días)

^b %EA = (incremento en peso/alimento consumido)X100. Se presenta el valor promedio ± desviación estándar (n = 5) y entre paréntesis su CV; además, letra diferente dentro de la columna indica diferencia estadística significativa (p ≤ 0.05)

Conclusiones

Se logró desarrollar un método para cuantificar TGL y las 3 cepas de hojas de moringa, presentaron un nivel de TGL arriba del LMP. Se purificó el material biológico tanto a nivel laboratorio como a escala semi-piloto y del bioensayo toxicológico, se lograron obtener los siguientes valores provisionales de NOEL: 17,728, 59,348 y 34,057 mg/kg pc.-día, para HMDP, HMDO, y HMDM respectivamente.

Bibliografía Mínima

Luisellí, C. 2017. *Agricultura y alimentación en México (evolución, desempeño y perspectivas)*. Editorial Siglo XXI editores-UNAM, CDMX

Pablo, D. 2017. *Evaluación nutritiva proteínico-energética de 3 cepas de hojas de moringa (*Moringa oleifera*) con potencial uso alimenticio que se cultivan en el país*. Tesis de Fac. de Química, UNAM, CDMX

Watson, D. 1987. *Natural toxicants in food (progress and prospects)*. Ellis Horwood, Chichester

Deshpande, S. 2002. *Handbook of food toxicology*. Marcel Dekker, Inc., New York

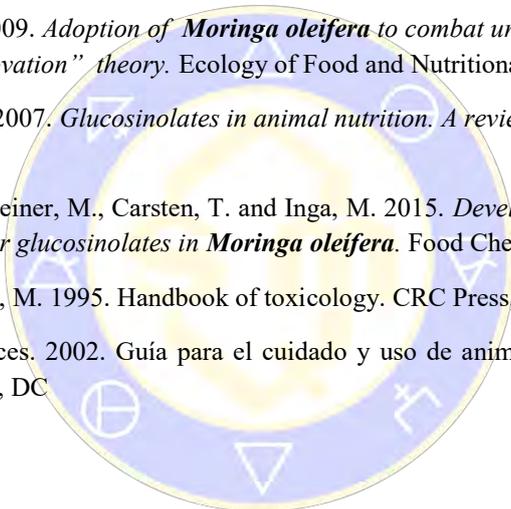
Thurber, M. and Fahey, J. 2009. *Adoption of *Moringa oleifera* to combat under-nutrition viewed through the lens of “differential innovation” theory*. Ecology of Food and Nutritional Journal. 48, 212-225

Tripathi, M. and Mishra, A. 2007. *Glucosinolates in animal nutrition. A review*. Animal Feed Science and Technology. 132, 1-27

Förster, N., Ulrichs, C., Schreiner, M., Carsten, T. and Inga, M. 2015. *Development of reliable extraction and quantification method for glucosinolates in *Moringa oleifera**. Food Chemistry. 166, 456-464

Derelanko, M. and Hollinger, M. 1995. *Handbook of toxicology*. CRC Press, Boca Raton, Fl.

National Academy of Sciences. 2002. *Guía para el cuidado y uso de animales de laboratorio*. National Academy Press, Washington, DC



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Evaluación del tratamiento de rastrojo de maíz con enzimas fibrolíticas

Padilla-Herrera Braian, Morfín-Loyden Lilián, **Camacho- Morfín Deneb**, y Vicente-Andrés Panuncio.

Dpto. de Ciencias Pecuarias. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Campo 4. Km 2.5 carretera Cuautitlán-Teoloyucan. Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlán Izcalli, México. C.P. 54500. morfinde@yahoo.com

Resumen

El rastrojo de maíz (RM) es un alimento importante en época de sequía, sin embargo presenta baja digestibilidad (D). Con objeto de evaluar dos complejos enzimáticos (CE) comerciales en RM para mejorar su D se trabajó con concentraciones de 0.015, 0.03, 0.045 % de cada uno y se compararon con respecto al RM seco y húmedo. El tiempo de exposición a los tratamientos fue de 48 h. y fueron evaluados tanto por características organolépticas como mediante la digestibilidad *in vitro* de la materia seca (DIVMS). Para el CE 1 los resultados fueron 48, 44 y 45 % de DIVMS y para el CE 2: 50, 50 y 49 % respectivamente. El RM presentó 49 y 52 % de DIVMS, seco y húmedo respectivamente. Se concluye que los complejos enzimáticos trabajados cambian las características organolépticas pero no mejoraron la DIVMS del RM.

Introducción

Los rastrojos son residuos de cosecha que se derivan de las actividades agrícolas, y se consideran como la porción del cultivo cosechado (hojas, tallos, espigas y brácteas de la mazorca) que queda después de extraer el grano (Shanahan *et al.*, 2010). Los rastrojos se obtienen de los cereales y está asociada directamente con la producción de grano, por lo que a medida que aumenta la producción de granos para se incrementa la disponibilidad de estos residuos. En México el maíz es el grano más importante desde el punto de vista alimentario, por la superficie sembrada y el volumen de producción (Reyes *et al.*, 2013).

El rastrojo de maíz se utiliza en la alimentación de ganado principalmente en los periodos de sequía (Reyes *et al.*, 2013), y se caracteriza por su bajo contenido de proteína cruda, así como alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (Montañez *et al.*, 2015), las dos primeras las podría aprovechar el ganado, sin embargo, al estar lignificadas ocasionan baja digestibilidad del rastrojo, por lo cual se proponen tratamientos para aumentar la digestibilidad, como lo son los tratamientos con enzimas fibrolíticas (Vijay *et al.*, 2013). De ahí que el objetivo de este trabajo fue evaluar el tratamiento del rastrojo de maíz con dos productos comerciales con base en enzimas, con el fin de mejorar las características nutricionales del rastrojo de maíz.

Materiales y métodos

El trabajo se realizó en el laboratorio de Bromatología de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM. Se utilizó rastrojo de maíz proveniente de una forrajera de Cuautitlán, Estado de México, el rastrojo se molió en un molino de martillos y posteriormente se almacenó en costales para su posterior utilización en los tratamientos. Por otro lado, se utilizaron dos complejos enzimáticos comerciales: el complejo 1, conformado por xilanasas, glucanasas, pectinasas y celulasa, y el complejo 2, por β -glucanasa y celulasa.

Se pesaron 18 charolas con 300 g de rastrojo de maíz, las cuales se distribuyeron al azar mediante un diseño factorial 2x3, dos complejos enzimáticos y tres concentraciones: 0.015 %, 0.03 % y 0.045%, con tres repeticiones. Las concentraciones utilizadas de los complejos enzimáticos se decidieron con base en las recomendaciones de la ficha técnica del complejo 1.

Cada concentración se diluyó en 300 ml de agua potable, la solución se asperjó en la charola correspondiente al tratamiento, cada rastrojo humedecido se homogeneizó y se depositó en bolsas de plástico individuales, se cerraron y se dejaron reposar por un periodo de 48 h a temperatura ambiente. Se utilizaron como testigos rastrojo de maíz tal cual y el segundo consistió en rastrojo de maíz humedecido con la misma cantidad de agua que los tratamientos, éste último se envasó en una bolsa de plástico durante

En el cuadro 2 resalta que el uso del complejo enzimático 1 no mejoró la digestibilidad, en ninguna de las concentraciones utilizadas, con respecto tanto al rastrojo seco como al rastrojo húmedo. Para el complejo enzimático 2, no hubo cambios por efecto del uso del mismo, con respecto al rastrojo original.

Los resultados no concuerdan con los datos obtenidos por Colombatto *et al.* (2003), Vijay *et al.* (2013) y López-Aguirre *et al.*, (2016) quienes encontraron que el uso de enzimas exógenas mejoró la digestibilidad de henos y pajas. Sin embargo, los resultados numéricos obtenidos en la digestibilidad *in vitro* de los tratamientos coinciden con los obtenidos por Vijay *et al.* (2013) cuando trataron rastrojo de maíz con complejos enzimáticos similares. En contraste se coincide con Romero *et al.* (2013) quienes señalan que el uso de enzimas fibrolíticas exógenas no mejoró la digestibilidad del heno de zacate Bermuda. El hecho de que la digestibilidad del rastrojo de maíz tratado con los complejos enzimáticos estudiados no incrementara se podría explicar porque con las concentraciones de las enzimas recomendadas por el fabricante, pueden competir por los sitios de unión y afectar la adherencia de los microorganismos ruminales y limitar la digestibilidad del rastrojo (Tirado *et al.*, 2015); así como también a la estructura de la pared celular (Vijay *et al.*, 2013).

Cuadro 2. Digestibilidad *in vitro* de la de la materia seca del rastrojo de maíz tratado con dos complejos enzimáticos comerciales a tres concentraciones.

Tratamiento	Concentración	DIVMS [£]	
	%	%	
1	0.015	48.13	±0.01 b
1	0.030	44.25	±0.81 c
1	0.045	43.68	±0.97 c
2	0.015	49.90	±2.81 ab
2	0.030	49.50	±0.43 ab
2	0.045	48.61	±0.61 ab
Rastrojo húmedo	-	49.08	±0.90 ab
Rastrojo seco	-	52.00	± 2.90 a

1: Complejo enzimático 1

2: Complejo enzimático 2

£: Letras distintas dentro de la columna señalan diferencias estadísticas.

Conclusiones

Los complejos enzimáticos comerciales utilizados para tratar el rastrojo de maíz tuvieron efecto en olor, color y textura, pero no se mejoraron la DIVMS.

Bibliografía

Colombatto D., Morgavi D. P., Furtado A. F. y Beauchemin K. A., 2003 Screening of exogenous enzymes for ruminant diets: Relationship between biochemical characteristics and *in vitro* ruminal degradation. J. of Anim. Sci. 81(10)2628-38.

Daniel W. W. 2007. Bioestadística. Base para el Análisis de las Ciencias de la Salud. México D.F. Limusa Wiley.

López-Aguirre D., Hernández-Meléndez J., Rojo R., Sánchez-Dávila F., López-Villalobos N., Abdel-Fattah Z. M. Salem, Martínez-González J.A., Vázquez-Armijo J. F. y Ruíz S. 2016. Effects of exogenous enzymes and application method on nutrient intake, digestibility and growth performance of Pelibuey lambs. SpringerPlus. 5:1399.

Montañez-Valdez J.H., Avellaneda-Cevallos C.E., Guerra-Medina J.A., Reyes-Gutiérrez M.M., Peña-Galeas L.M., Casanova-Ferrín L. M. y Herrera-Herrera R.C. 2015. Chemical composition and ruminal disappearance of maize stover treated with *Pleurotus djamor*. Life Sci J. 12 (2s)55-60

Morfín L.L. 2018. Bromatología. Manual de laboratorio. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México.

Reyes M. L., Camacho V. T. C. y Guevara, H. F. 2013. Rastrojos: manejo, uso y mercado en el centro y sur de México. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Libro Técnico Núm. 7. Pabellón de Arteaga, Aguascalientes, México.

Romero J. J., Zárate M. A., Queiroz O. C. M., Hand J. H., Shin J. H., Stapes C. R., Brown W. F. y Adesogan A. T. 2013. Fibrolytic enzyme and ammonia application effects on the nutritive value, intake, and digestion kinetics of bermudagrass hay in beef cattle. J. Anim. Sci. 91(9) 4345-56.

Shanahan, F., Smith, D. H., Stanton, T. L. y Horn, B. E. 2010. Crop Residues for Livestock Feed. Crop series [en línea]. Collins, Colorado [Consulta: 24 de septiembre de 2017]. Colorado State University. Disponible en: <http://extension.oregonstate.edu/gilliam/sites/default/files/Crop_Residue_for_Livestock_Feed.pdf>.

Tirado-González D. N., Tirado-Estrada G. y Miranda Romero L. A. 2015. Sobre el efecto de enzimas fúngicas en la alimentación de rumiantes. Interciencia, 40(11)758-766.

Vijay B.T., Nagalakshmi D. y Srinivasa R. D. 2013. Development of Appropriate Fibrolytic Enzyme Combination for Maize Stover and Its Effect on Rumen Fermentation in Sheep. Asian-Australas. J. Anim. Sci. 26(7)945-951.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

CONTENIDO

Síntesis y caracterización de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂550

Espumas sólidas de dióxido de silicio con estructuras jerárquicas: efecto de la variación en la cantidad de butanol agregada durante la síntesis sobre las propiedades de sus estructuras porosas554



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂

Y.M. Espinoza Vázquez^{1**}, J.E. Terrazas Rodríguez^{1*}, B. Fouconnier¹, M.C. Barrera-Domínguez¹, B.B. Vallejos Ríos¹, J.L. Ortiz Ramirez¹

¹ Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad Veracruzana km 7.5, CP 96401, Coatzacoalcos, Veracruz, México.

*eterrazas@uv.mx, **ynev28@outlook.com

Resumen

Se sintetizaron emulsiones agua en aceite estabilizadas con precursores catalíticos Pt-Pd y Pt, soportados en sílice hidrofóbica para su uso en hidrot ratamiento de moléculas modelo de la biomasa, como guayacal y vainillina. Las emulsiones estabilizadas con 3%w y 5%w de precursores catalíticos relativo al aceite, se caracterizaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Dispersión Dinámica de Luz (DDL). Los análisis por CDB muestran emulsiones estables con temperaturas de cristalización de las gotas dispersas alrededor de -38°C, que disminuyen al utilizar 5%w de precursor catalítico. Análisis por CDB y DDL mostraron que las emulsiones son monodispersas con tamaños de gota cercanas a 1 µm. Ambas emulsiones demostraron estabilidad térmica, al ser sometidas a un envejecimiento acelerado calentándolas hasta 90°C por 2 h.

1. Introducción

Las reacciones de hidredesoxigenación de derivados de la biomasa, son llevadas a cabo en una mezcla de dos solventes inmiscibles, debido a que los productos de estas reacciones son parcialmente solubles en agua o disolventes de hidrocarburos. En los últimos años, partículas sólidas se han vuelto una propuesta atractiva ya que son capaces de catalizar la reacción en ambas fases y al mismo tiempo actuar como agentes estabilizadores en emulsiones [1]. Recientemente, Crossley et al. [2] han estudiado nanopartículas catalíticas en emulsiones por medio del depósito de paladio en sílice hidrofílica y nanotubos de carbón para proveer sitios hidrofóbicos. El objetivo del presente es el estudio de la estabilidad de emulsiones sintetizadas con metales hidrofílicos soportados en sílice hidrofóbica, sin el uso de partículas estabilizantes como nanotubos de carbón. Sin embargo, el uso de Pt como material másico disminuye los sitios activos, motivo por el cual se plantea el uso de una aleación de metales, ocasionando así una reducción de costos en el momento de requerir un catalizador para este tipo de reacciones, todo esto, sin afectar las propiedades mecánicas del mismo. Por tal motivo, fue sintetizado un precursor catalítico, usando sales de Pt y Pd disueltas en una mezcla de alcohol isopropílico y agua. Dicha solución se depositó en sílice por el método de humedad incipiente, posteriormente se utilizó este precursor catalítico para estabilizar emulsiones agua en aceite sintetizadas con decalina. Estudiándose la estabilidad de las emulsiones mediante la caracterización de las emulsiones por CDB y DDL a diferentes tiempos de almacenamiento y envejecimiento acelerado por calentamiento.

2. Metodología

2.1.-Síntesis de los precursores catalíticos. Se sintetizaron catalizadores por el método de humedad incipiente [3], las sales empleadas fueron: H₂Pt(OH)₆ (99.9%, Aldrich) para el caso del precursor Pt/SiO₂ y Pd(NO₃)₂·4NH₃ (10%, Aldrich) y Pt(NH₃)₄Cl₂·H₂O (98%, Aldrich) en una relación molar 1Pt:4Pd para el precursor Pt-Pd/SiO₂. Las sales precursoras se diluyeron en soluciones de 2-propanol/agua en relación 50/50 volumen, las cuales fueron impregnadas en soportes de sílice modificada Aerosil R-972 (Evonik). Ambos catalizadores fueron sintetizados a 1% de metal en peso.

2.2.-Síntesis de las emulsiones. Las emulsiones agua en aceite (W/O) fueron preparadas con decalina (Decahydronaphtalene, mezcla cis & trans, Aldrich) [2] y agua desionizada usando 3%w y 5%w de precursor catalítico relativo al aceite. La fase oleosa fue previamente sometida a pulsos ultrasónicos (10

segundos de irradiación y 20 segundos de reposo) por 1 minuto mediante el uso de un sonicador operando a 20% de amplitud del potencial total (700W con sonda de Ti de ½”). Después se mezcló el agua en la fase oleosa en proporciones 30/70 a 11000 rpm durante 10 minutos mediante el uso de un agitador de alta velocidad de corte (Ultra-Turrax IKA T25). Posteriormente se sometieron las emulsiones al proceso de sonicación. La temperatura de las emulsiones se mantuvo constante a 20°C durante el proceso.

2.3.-Caracterización fisicoquímica. La técnica de calorimetría diferencial de barrido fue llevada a cabo en un DSC Q2000 (TA Instruments). El potencial Z (ξ) de las gotas de emulsiones fueron medidas por dispersión dinámica de luz usando equipo Zetasizer nano modelo ZS90.

3. Discusión de resultados

Se determinó el efecto de la concentración del precursor catalítico en la estabilidad de las emulsiones. La figura 1A muestra curvas CDB de emulsiones preparadas con 3%w y 5%w de precursor catalítico. Los picos de cristalización (figura 1A) a -36.89°C con 5% w de Pt-Pd/SiO₂ y -37.89°C de 5%w de Pt/SiO₂ se relacionan con emulsiones agua en aceite (W/O) siendo estas monodispersas debido a la forma Gaussiana que presentan. Las emulsiones con 3%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ presentaron una temperatura de cristalización mayor de -35.43°C y -37.66°C, respectivamente. Al sintetizar ambas emulsiones con 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, se observa un tamaño de gota menor que al utilizar 3%w en ambos precursores, recíprocamente, esto se debe a la mayor cantidad de nanopartículas estabilizantes en la interfase. Los picos exotérmicos de 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ son cercanos a -38°C lo que nos representa tamaños de gota cercanos a 1 μ m [4]. Cabe señalar, que se realizaron estudios previos para determinar el efecto del metal en la estabilización de la emulsión, realizando una emulsión con sílice hidrofóbica con decalina, sin embargo, no se logra estabilizar. Razón por la cual, se determina que el metal soportado en sílice actúa como surfactante, ya que, al poseer sílice hidrofóbica y metales afines al agua, se logra la unión de la fase oleosa con la acuosa, con nanopartículas preferentemente inclinadas al lado hidrofílico de la emulsión [2]. Se observa que al utilizar una aleación Pt-Pd/SiO₂ que posee menor cantidad de Pt (1:4), se logra una estabilidad similar que al sintetizar solo Pt/SiO₂. Es importante mencionar que una vez que el metal sea reducido, no se verían afectadas las características del precursor catalítico, debido a que la propiedad hidrofóbica del soporte genera mejor dispersión del metal, según estudios de Omota et al. [5].

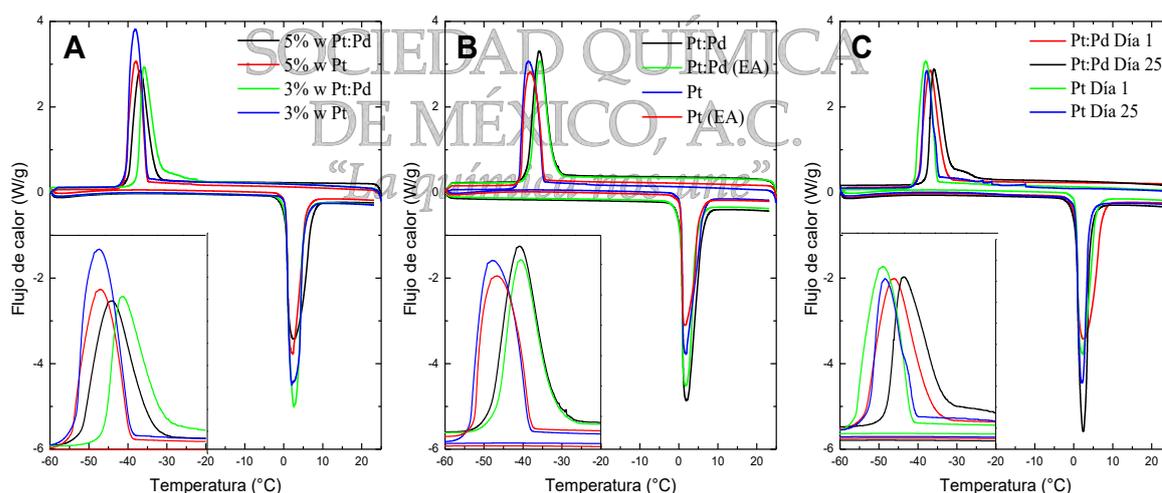


Fig. 1. Curvas CDB para estabilidad de emulsiones A) 3%w y 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ /gr de decalina, respectivamente. B) 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂ antes y después de envejecimiento acelerado (EA) C) 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, día 1-25.

Emulsiones con 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, respectivamente, se sometieron a envejecimiento acelerado calentándolas por 2 horas a 90°C y 1 atm, el análisis CDB muestra que las emulsiones son estables a esa temperatura ya que no se modifican los picos del diagrama, tal y como se muestra en la figura 1B. Se analizó

la cantidad de agua en el interior de la emulsión a partir de los datos experimentales de la figura 1B mediante la integración de los picos exotérmicos[6], que indica un valor teórico del 30% de agua en la emulsión. 10% fue la pérdida de agua del sistema, después de someterse a envejecimiento térmico. De igual forma se realizaron análisis mediante CDB a las emulsiones con 5%w de Pt-Pd/SiO₂ y 5%w de Pt/SiO₂ a diferentes tiempos de almacenamiento. Después de dejar la emulsión por 25 días (figura 1C) la temperatura de cristalización se obtuvo a un valor mayor, en comparación con la emulsión de un día, indicando la desestabilización de la emulsión debido a la coalescencia de las gotas [7].

La estabilidad cinética de la emulsión depende de las fuerzas repulsivas entre sus partículas, por lo tanto, se analizaron emulsiones por DDL con 3%w y 5%w de precursor catalítico. Como se muestra en la tabla 1, conforme aumenta la cantidad de surfactante en la emulsión el potencial ζ es más negativo, efecto que está directamente relacionado con la adsorción del surfactante y la carga en la superficie de las partículas [8]. Aunado a esto, el uso de alcohol isopropílico como solvente en mediciones por DDL, promueve la coagulación entre las partículas debido a energías de dispersión o de Van Der Waals-Hamaker [9]. Se confirma con ello que, el 5%w de precursor catalítico es la cantidad óptima para la síntesis de emulsiones estables. Se realizó análisis por DDL del tamaño de gota, sin embargo, por medio este método no resulta determinante, debido a que la señal de medición está dominada por la señal la fase oleosa [6].

Tabla 1. Comparación de potencial ζ de emulsiones con 3%w y 5%w de precursor catalítico, dispersas en alcohol isopropílico.

Precursor catalítico	%w partículas de precursor catalítico en emulsión	Potencial ζ (mv)
Pt:Pd	3	-12.44
Pt	3	-19.12
Pt:Pd	5	-14
Pt	5	-24.32

4. Conclusiones

Emulsiones (W/O) estabilizadas por nanopartículas de Pt/SiO₂ y Pt-Pd/SiO₂ fueron estudiadas. Se demuestra la propiedad estabilizante del metal soportado en sílice hidrofóbica, ya que al poseer doble afinidad actúa como surfactante en la síntesis de emulsiones. El 5%w de precursor catalítico relativo al aceite, brinda mayor estabilidad en comparación con 3%w, aunado a su resistencia ante el envejecimiento térmico, denotando que se tiene mayores cantidades de partículas adsorbidas en la interfase. Del mismo modo, se demuestra que el uso de la aleación Pt-Pd, sintetizado con relación molar (1:4), posee propiedades estabilizantes similares que, al emplear solo un metal noble, como lo es el caso del Pt, por lo que se reducen costos de síntesis de catalizadores sin alterar las propiedades de los metales en emulsión. La variación negativa del potencial ζ , se ve directamente afectado por la cantidad de precursor catalítico, sin embargo, al tener mayor repulsión entre las partículas se produce mayor estabilidad de las emulsiones. Los porcentajes de partículas dispersas en aceite producen emulsiones monodispersas con temperaturas cercanas a -38°C y tamaños de gota cercanos a 1 μ m, dato que se corrobora con los análisis de DDL y CDB.

5. Referencias

- [1] P. A. Zapata, J. Faria, M. Pilar Ruiz, and D. E. Resasco, *Top. Catal.*, 55, 1–2, 38–52, 2012.
- [2] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, and D. E. Resasco, *Science (80-.)*, 327, 5961, 68–72, 2010.
- [3] L. Nie and D. E. Resasco, *J. Catal.*, 317, 22–29, 2014.
- [4] C. Dalmazzone, C. Noïk, and D. Clause, *Oil Gas Sci. Technol.*, 64, 1, 543–555, 2008.
- [5] F. Omota, A. C. Dimian, and A. Blik, *Appl. Catal. A Gen.*, 294, 2, 121–130, 2005.
- [6] A. Schuch, K. Köhler, and H. P. Schuchmann, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 3, 1881–1890, 2013.
- [7] A. Schuch, J. Wrenger, and H. P. Schuchmann, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 461, 344–351, 2014.
- [8] K. Rahn-Chique and G. Urbina-Villalba, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 38, 2, 167–179, 2017.
- [9] H. Sonntag and K. Strenge, *Coagulation kinetics and structure formation*, 137, 1. Berlin, 1987.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Espumas sólidas de dióxido de silicio con estructuras jerárquicas: efecto de la variación en la cantidad de butanol agregada durante la síntesis sobre las propiedades de sus estructuras porosas

Mariana Maubert-Cruz, Isaac Jhonatan Pérez-Hermosillo y **Juan Marcos Esparza-Schulz***

Departamento de Química, Fisicoquímica de Superficies. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Ciudad de México, 09340.

*esma@xanum.uam.mx

Resumen

Si bien cuando se habla del diseño de materiales, la mesoestructuración de sólidos (utilizando arreglos supramoleculares que direccionan la formación de la matriz sólida a su alrededor) es considerada ya como una metodología bien comprobada, en este trabajo se amplía la experiencia utilizando otro tipo de arreglos supramoleculares, específicamente: emulsiones. De forma puntual se presentan los resultados que se observaron al modular las propiedades de éstas en presencia de butanol durante la síntesis de materiales basados en dióxido de silicio (SiO_2). Se logró corroborar que la estructura porosa final fue diferente, a partir de las isotermas de adsorción de cada uno de los materiales sintetizados con diversas cantidades de butanol. También se exploró la reproducibilidad de la síntesis en dos lotes diferentes.

Metodología experimental

Se realizó la síntesis de 4 espumas de SiO_2 a partir de la preparación de sus respectivas emulsiones con las siguientes cantidades: 8.0 mL de agua y cantidades suficientes de CTAB para formar soluciones acuosas al 35 % en peso de dicho componente, a cada una de éstas se les agrega, bajo condiciones de agitación vigorosa, 11.0 mL de dodecano. Una de las variantes, respecto a la utilizada por Backov et al.¹, consistió en preparar primeramente una emulsión estable constituida por agua, bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB), $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, y dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$); y la otra variante es utilizar diferentes cantidades de butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) en cada una de las emulsiones.

Finalmente, a cada una de las emulsiones se le agregó diferente cantidad de butanol (0.0, 0.25, 0.50 y 1.0 mL respectivamente). Con la finalidad de obtener la matriz sólida, se le adicionó a cada una de las emulsiones 1.25 mL de tetraetoxisilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) y 0.45 mL de ácido clorhídrico puro, HCl; la solución resultante se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 10 minutos. El sólido obtenido se dejó en reposo por una semana y a continuación se puso en contacto con una mezcla 1:1 en volumen de acetona y tetrahidrofurano, THF, por 1 h y se filtró.

Por último, las espumas se calcinaron bajo las siguientes condiciones: rampa de calcinación de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de 200°C , que se mantuvo por 2 horas; posteriormente se aplicó otra rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta que la temperatura final alcanzó 650°C , manteniéndose por 6 horas. Cada uno de los materiales es identificado con las siguientes etiquetas: LxFSiO_2y , en donde “x” se refiere al lote al que pertenece el material, mientras que “y” es la cantidad de butanol utilizada en su preparación. El ejemplo particular del material etiquetado como $\text{L1FSiO}_2\text{0.25}$ se refiere al material del lote 1 utilizando 0.25 mL de butanol en su preparación. En la tabla 1 se resumen las cantidades utilizadas en cada uno de los materiales. Con la finalidad de estudiar la reproducibilidad de la síntesis se procedió a sintetizar un segundo lote bajo las mismas condiciones del primero.

Tabla 1. Cantidades utilizadas de cada componente en la síntesis de las espumas.

Muestra	Agua, mL	CTAB, g	Dodecano, mL	Butanol, mL
L1FSiO2	8.0	2.0	11.0	0.0
L1FSiO2_0.25	8.0	2.0	11.0	0.25
L1FSiO2_0.5	8.0	2.0	11.0	0.50
L1FSiO2_1.0	8.0	2.0	11.0	1.0
L2FSiO2	8.0	2.0	11.0	0.0
L2FSiO2_0.25	8.0	2.0	11.0	0.25
L2FSiO2_0.5	8.0	2.0	11.0	0.50
L2FSiO2_1.0	8.0	2.0	11.0	1.0

Resultados experimentales

Isotermas de adsorción de nitrógeno.

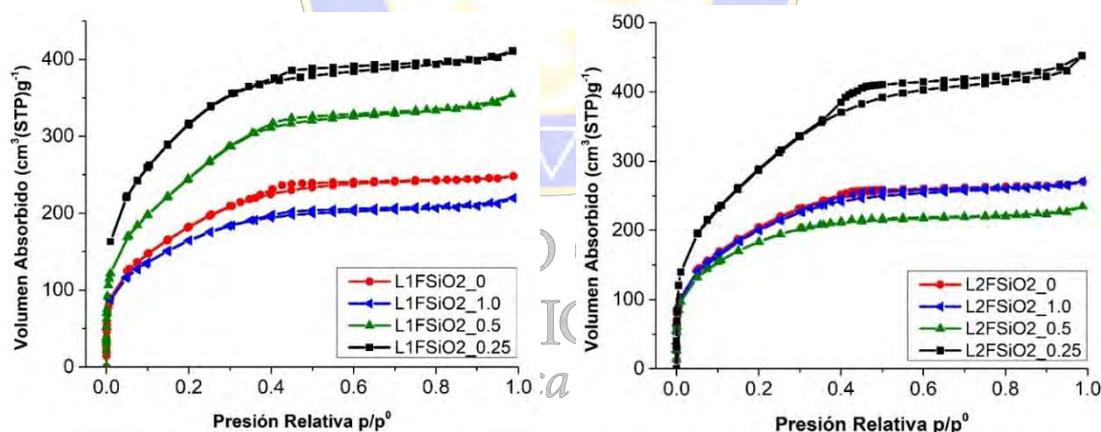


Figura 1. Izquierda: isotermas de adsorción de las espumas de SiO₂ correspondientes al lote 1, derecha: isotermas de adsorción correspondientes al lote 2.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de la figura 1 presentan características tanto de sólidos microporosos como mesoporosos. Este resultado se puede describir considerando que la estructura porosa de los materiales consisten en una serie de huecos de geometría esférica de tamaño mesoscópico, (que es el resultado tangible de las propiedades de las gotas de la emulsión extraída) interconectados entre sí por pequeñas cavidades de dimensiones microscópicas que funcionan a modo de ventanas interconectantes.

A partir de las isotermas se puede observar que las diferentes cantidades de butanol utilizadas en la síntesis de los materiales dan lugar a sólidos con diferentes características estructurales; también es posible notar que la reproducibilidad de la síntesis depende de las propiedades de la emulsión y que, debido a la naturaleza heterogénea intrínseca de las emulsiones, no es factible obtener las mismas características estructurales bajo las mismas condiciones de síntesis. Por último, el material obtenido con la cantidad de 0.25 mL de butanol

es el que posee el volumen de poro, de microporo y área superficial específica más altos; lo que puede deberse a que dicha cantidad da como resultado un tamaño de gota más pequeña en comparación a las otras cantidades utilizadas, considerando el hecho de que, a mayor subdivisión mayor área superficial específica y mayor volumen de microporo. En la tabla 2 se reportan los principales parámetros que caracterizan las propiedades de la estructura porosa de cada material.

Tabla 2. Principales parámetros estructurales que caracterizan las propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	$A_s, m^2 g^{-1}$	$V_{poro}, cm^3 g^{-1}$	$V_{micro} cm^3 g^{-1}$
L1FSiO2	633	0.38	0.03
L1FSiO2_0.25	1133	0.62	0.31
L1FSiO2_0.5	427	0.24	0.15
L1FSiO2_1.0	860	0.53	0.15
L2FSiO2	711	0.41	0.14
L2FSiO2_0.25	1010	0.67	0.12
L2FSiO2_0.5	635	0.36	0.12
L2FSiO2_1.0	703	0.42	0.07

Donde: A_s es el área superficial específica calculada por el método BET² y definiendo el intervalo de análisis por la propuesta de Rouquerol et. al.³; V_{poro} es el volumen de poro (medido a $p/p^0 = 0.95$); V_{micro} es el volumen de microporos (estimado usando el método t-plot²).

Cálculo de las funciones de distribución de tamaño de poros, FDTP

Sobre la morfología de las redes porosas que constituyen a este tipo de materiales, se debe decir que Mayagoitia et al.⁴ las clasifica como tipo I, estableciendo que el cálculo adecuado de la FDTP debe realizarse considerando los datos de adsorción de sus correspondientes isotermas. En la figura 2 se muestran las FDTP de los materiales sintetizados en los dos diferentes lotes, donde las funciones de distribución muestran el nivel jerárquico en cuanto a tamaños de poros; es decir, se hace evidente la presencia de cavidades con dimensiones entre 10 y 20 Å (correspondientes a las dimensiones de microporos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC⁵), y también se observa la presencia de mesoporos con tamaños entre 20 y 50 Å.

Las funciones se determinaron utilizando la teoría de los funcionales de la densidad en su versión no localizada, NLDFT⁶ a partir de los datos correspondientes a la curva de adsorción, mejor conocida como la curva límite ascendente.

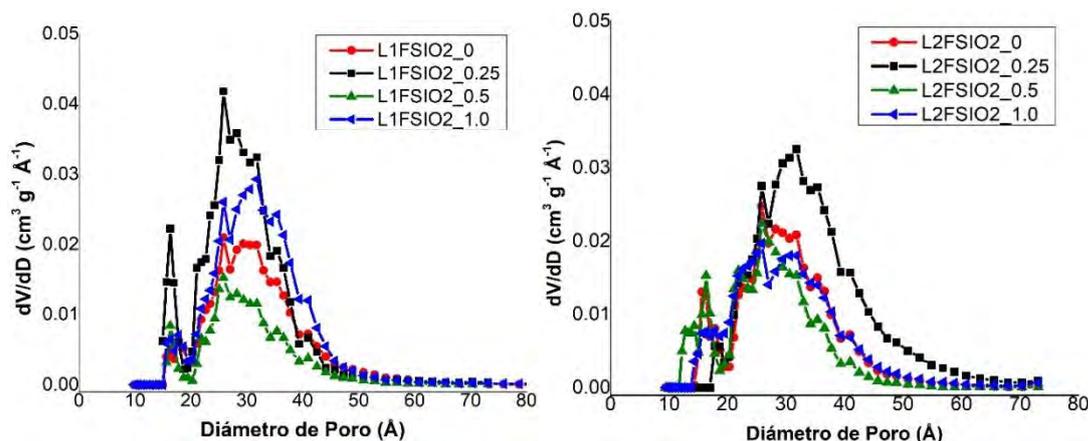


Figura 2. Resultados del cálculo de las FDTP. Gráfica de la izquierda: materiales correspondientes al lote 1. Gráfica de la derecha: materiales correspondientes al lote 2.

Conclusiones.

Se encontró que el butanol le confiere propiedades estructurales diferentes a las matrices sintetizadas, lo que implica un efecto en las propiedades de la emulsión formada en la síntesis. La cantidad de 0.25 mL de butanol utilizado en la síntesis tuvo efecto en la cantidad de gotas y en la diversificación de sus tamaño; al mismo tiempo que cantidades mayores de butanol no tuvieron el mismo efecto; esto último nos lleva a pensar que los procesos de transporte de las especies de sílice son responsables de la formación de la matriz sólida del material, requiriendo estudios particulares respecto a las propiedades reológicas de las emulsiones. Finalmente, a partir de las isotermas de los respectivos lotes, es posible inferir que la reproducibilidad no es posible.

Bibliografía.

- 1.- F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot and R. Backov; *J. Mat. Chem.* 14, 1370 (2004)
- 2.- S. J. Gregg and K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Longmans Londres; (1982).
- 3.- J. Rouquerol, P. Llewellyn and F. Rouquerol; In *Characterization of Porous Solids VII, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 160, N. Seaton Eds. (2007), Elsevier, Amsterdam and Oxford, pp 49-56.
- 4.- V. Mayagoitia; In *Characterization of Porous Solids II*, F. Rodríguez-Reynoso; J. Rouquerol Eds. (1992), Elsevier, Amsterdam, pp. 51-60.
- 5.- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reynoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing; *Pure Appl. Chem.* 87(9-10) 1051-1069 (2015).
- 6.- P. I. Ravikovitch; G. L. Haller and A. V. Neimark; *Advances in Colloid & Interface Sci.* (76-77) 203 (1998).

CONTENIDO

Caracterización mineralógica de cenotes del Estado de Yucatán, México.....	559
Identificación de zeolitas en una toba del Estado de Puebla	563
Síntesis de triazoles de carbohidratos y xantinas catalizados por óxido mixto Cu/Al.....	566
Modelado del intercambio iónico como paso previo a la síntesis de cúmulos de plata en materiales zeolíticos	569
Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de hidrotalcitas Mg/Al con nanopartículas de cobre.....	574
Comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto a 15 años de exposición a 400 y 4000 metros de la línea costera en la ciudad de San Francisco de Campeche	579
Determinación de potencial de media celda en el acero de refuerzo embebido en concreto expuesto a la intemperie e inmersión en agua	582
Modificación superficial del óxido de grafeno mediante uso de nuevo agente tipo isocianato-acrilato...585	
Comparación de nanopartículas de hierro sintetizadas por la técnica de co-precipitación y reducción química en medio acuoso.	588
Síntesis de materiales híbridos, Inmovilización de lipasa en SBA-15 modificada con Ca.....	591
Síntesis, caracterización estructural y determinación de las propiedades fluorescentes de un nuevo complejo de terbio (Tb^{+3}) derivado de un ligante dialdehídico.	595
Desulfuración Oxidativa de Diesel Modelo en un Sistema de Reacción Bifásica con Fe/Ti-MCM-41 ...	600
Comparación De Los Recubrimientos De Fosfato De Zinc Sobre Acero Al Carbono Utilizando Una Celda Termostatizada Y Un Sistema Móvil	603
Síntesis verde de Cu-MOF-74 y su uso catalítico para la generación de vanillina.....	609
Synthesis of Nanostructured Thin Films of $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ from Single-Source Precursors	612
Síntesis y estudio de un pigmento cerámico verde de cromo	616
Síntesis de $Fe_3O_4@SiO_2$ tipo núcleo-coraza.....	620
Efecto del óxido de calcio en la fabricación de un material vitrocrystalino	624
Síntesis y caracterización de dos nuevas bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3	628

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Caracterización mineralógica de cenotes del Estado de Yucatán, México.

Misael Cruz Sánchez¹, Jennyfer Mora Mora¹, Cecilia Salcedo Luna² y Patricia Girón García³

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad del Conocimiento, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Facultad de Química. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

³Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

Correo electrónico del autor principal: izaskm@yahoo.es, autor expositor: jennmor23@gmail.com

Resumen

El análisis mineralógico de una serie de muestras de rocas, correspondientes a un grupo de cenotes del Estado de Yucatán, permitió establecer que se encuentran constituidas por calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) o una mezcla de ambas fases, como lo indican los patrones de difracción de rayos X. La mineralogía ha sido corroborada mediante el análisis elemental por espectrofotometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente, destacando CaO (con una abundancia relativa que varía desde 34.38 hasta 56.42 %) y MgO (con una abundancia relativa en el intervalo de 0.29 a 19.30 %). En los componentes traza, la presencia de As_2O_3 y PbO podrían constituir un factor de riesgo, considerando que la disolución de las rocas incorporaría As^{3+} y Pb^{2+} al ciclo del agua.

Introducción

El acuífero del Estado de Yucatán se encuentra en una región kárstica constituida principalmente por rocas calizas y dolomías, mismas que son disueltas lenta y progresivamente por la precipitación pluvial, originando fisuras, grietas, cavernas, dolinas y cenotes. La elevada permeabilidad de la región permite la infiltración y desplazamiento del flujo de agua desde las llanuras hacia las costas, en su trayecto, el acuífero se enriquece con los minerales provenientes de las rocas, así como de lixiviados de origen antropogénico (DOF, 2013).

El estudio de la evolución geoquímica del acuífero requiere del conocimiento de la mineralogía y composición química de las rocas que lo confinan, para definir posibles perturbaciones antropogénicas o naturales y establecer recomendaciones para el desarrollo sostenible de la región, considerando la calidad y la disponibilidad del agua dulce.

El objetivo del presente trabajo fue identificar los principales minerales y la composición química de un grupo de muestras de cenotes, empleando difracción de rayos X (método de polvos) y análisis químico elemental mediante espectrofotometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP). Los resultados indican que los principales minerales que constituyen los cenotes son calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y una mezcla de calcita-dolomita en diferentes proporciones. De manera congruente, los análisis químicos indican una mayor abundancia de CaO y MgO respecto de otros componentes.

Metodología

Descripción del área bajo estudio

El Estado de Yucatán se ubica en el sureste de la República Mexicana, entre los paralelos 21° 36' y 19° 30' de latitud norte; y entre los meridianos 87° 32' y 90° 25' de longitud oeste. Limita al suroeste por el Estado de Campeche, al sureste por el Estado de Quintana Roo y al norte por el Golfo de México, su clima se clasifica como caliente subhúmedo con lluvias en verano (Aw) y presenta una temperatura media anual de 26 °C. La Península de Yucatán está constituida por sedimentos y rocas sedimentarias calcáreas de

origen marino del periodo Terciario y Cuaternario Reciente. Las rocas más antiguas son calizas dolomitizadas, silicificadas y recristalizadas del Paleoceno-Eoceno, con delgadas intercalaciones de margas y evaporitas constituidas por yeso, anhidrita y halita, que afloran en la porción sur del Estado de Yucatán y tienen espesor de varios cientos de metros. Las rocas más jóvenes afloran en áreas dispersas y corresponden a coquinas, calizas y depósitos de litoral areno-arcilloso, además de material residual arcilloso y calichoso de poco espesor (DOF, 2013).

Descripción de las muestras

En el mes de julio de 2017 se colectaron al azar 16 muestras de cenotes (paredes, parte superior o inferior) localizados en 7 municipios del Estado de Yucatán. Los cenotes son los siguientes: Papakal (PK), Huolpoch (HP) y Chulul (CL) en el municipio de Homun; Hoka (HK), Aymil (AM), Yoha (YH), Sambula (SM) y Yaal Utzil (YU) en el municipio de Abala, Subinteh (ST) en el municipio de Cuzama, Bebelchen (BE) en el municipio de Sanahcat, Yokdzonot (YO) en el municipio de Yaxcaba, Saac-ha (SH) y Choj-Ha (CJ) en el municipio de Chemax, así como Manuel Carrera (MC), Montecristo 1 (M1) y Montecristo 2 (MC2) en el municipio de Tizimín.

Caracterización por difracción de rayos X (método de polvos)

Las principales fases cristalinas que constituyen las muestras de los cenotes se identificaron por difracción de rayos X en muestras pulverizadas y tamizadas ($\downarrow 100$ mallas/pulg²), previamente secas a 110 °C durante 2 h. Utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación Cu K α 1.5406 Å monocromada con filtro de Ni, con rendija de divergencia de 0.681 mm, rendija de antidispersión de 5 mm, rendija del detector de 0.1 mm y detector lineal Lynx Eye con apertura de tres grados. Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente (18 ± 2 °C) en el intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ empleando un tamaño de paso de 0.020°. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación de las fases cristalinas se realizó empleando el método Hanawalt y el programa Diffrac. EVA versión 4.1.1. El análisis semicuantitativo de fases se llevó a cabo mediante la metodología RIR (Langford y Louer, 1996) con el programa MATCH! Versión 1.11e (2011).

Análisis químico elemental (ICP)

Para determinar los elementos que constituyen las muestras, éstas fueron pulverizadas, tamizadas ($\downarrow 100$ mallas/pulg²) y secadas a 110 °C durante 2 h. Posteriormente se disolvieron en una solución de HCl 3M en relación 0.1 g: 5 mL, la mayoría de las muestras se disolvieron en su totalidad a temperatura ambiente, sin embargo, aquellas que presentaron cantidades variables de dolomita se llevaron a calentamiento para promover su disolución total. Una vez que las muestras fueron disueltas, se filtraron, aforaron y analizaron mediante un espectrofotómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP) marca Perkin-Elmer, modelo Óptima 8300, utilizando curvas de calibración para cada elemento en el intervalo de concentración de 0-25 mg/L. Una vez determinadas las concentraciones de los elementos, se transformaron en sus correspondientes óxidos y se complementó la información incluyendo las pérdidas por calcinación (PPC) a 950 °C durante 2h.

Para validar la calidad de los análisis químicos elementales, se analizaron algunas muestras mediante Fluorescencia de rayos X en un espectrofotómetro marca Rigaku, modelo ZSX Primus II (tubo de Rh y ventana de Be), calibrado con muestras internacionales de referencia geoquímica. De esta manera se estableció la exactitud y la precisión de los análisis químicos elementales, siendo de manera general < 5%.

Resultados y discusión

Las principales fases cristalinas identificadas mediante difracción de rayos X en las diferentes muestras de los cenotes corresponden a calcita (CaCO₃) y dolomita (CaMg(CO₃)₂), con archivos de datos JCPDS-ICDD 72-1937 y 74-1687, respectivamente. El 75 % de las muestras presenta únicamente calcita, el 6.25 % presenta exclusivamente dolomita y el 18.75 % de las muestras presenta una mezcla de calcita y dolomita

en diferentes proporciones que van desde 4 hasta 93 % de calcita y desde 7 hasta 96 % en dolomita (figura 1).

La composición química de las muestras de los cenotes, definida mediante análisis elemental por ICP y posterior conversión a óxidos, se resume en la tabla 1 (unidades en % peso). De acuerdo a los valores obtenidos, destaca CaO que va desde 34.38 hasta 54.46 % y MgO que va desde 0.29 hasta 19.30 %, lo cual es congruente con la mineralogía observada. El resto de los componentes se encontraron en proporciones inferiores al 1 % en peso (excepto las pérdidas por calcinación o PPC, que se relacionan principalmente con el CO₂ liberado a la atmósfera mediante la descomposición térmica a 950 °C tanto de CaCO₃ como de CaMg(CO₃)₂). Es importante mencionar que se detectó la presencia de As₂O₃ y PbO como componentes traza, lo cual puede constituir un problema de perturbación natural al acuífero del Estado de Yucatán, toda vez que la disolución de las rocas que confinan el acuífero aportan no solo Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃⁻, sino que también aportarían bajas concentraciones de As³⁺ y Pb²⁺ en alguna forma soluble bajo las condiciones de pH características de estos medios (usualmente entre 6 y 8).

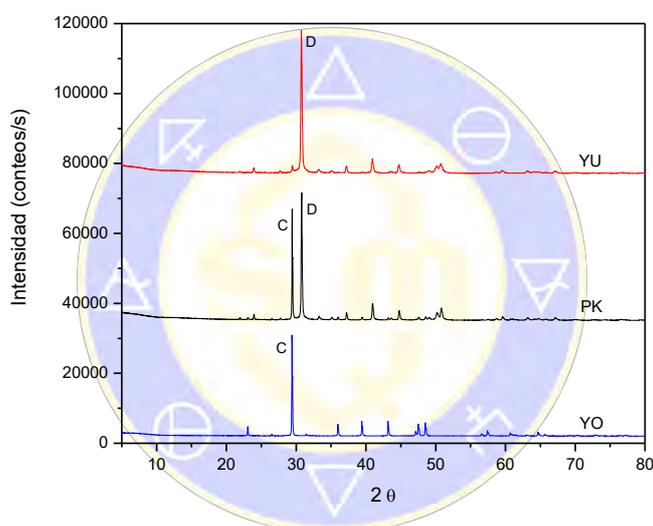


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X indicando las principales variaciones mineralógicas en los cenotes, C corresponde a calcita (CaCO₃) y D a dolomita (CaMg(CO₃)₂).

Tabla 1. Valores máximo (Máx.), mínimo (Mín.), promedio (Prom.) y desviación estándar (D. E.) para cada componente químico analizado (todas las unidades relacionadas a porcentaje en peso).

Valor	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	As ₂ O ₃	PbO	P ₂ O ₃	PPC
							3				
Máx.	0.42	0.10	19.30	56.42	0.13	0.50	0.24	0.10	0.006	0.32	47.08
Mín.	0.04	0.00	0.29	34.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	42.52
Prom.	0.284	0.053	4.4479	50.743	0.031	0.108	0.023	0.024	0.002	0.115	44.425
D.E.	0.136	0.038	6.132	6.769	0.048	0.114	0.061	0.038	0.002	0.079	1.199

Conclusiones

El análisis mineralógico de un grupo de cenotes mediante difracción de rayos X, permitió establecer que se encuentran constituidos por calcita y dolomita. La composición química obtenida por ICP es consistente con la mineralogía, sin embargo, la presencia de As_2O_3 y PbO en bajas concentraciones podrían constituir un riesgo ante la probable disolución de las rocas, incorporando As^{3+} y Pb^{2+} al acuífero del Estado de Yucatán.

Bibliografía

DOF, Diario Oficial de la Federación. (2013). Acuerdo por el que se dan a conocer los estudios técnicos de aguas nacionales subterráneas del acuífero Península de Yucatán, clave 3105, Estados de Yucatán, Campeche y Quintana Roo. Recuperado el 23 de Abril de 2018 en http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5312870&fecha=04/09/2013&print=true

Langford, J.I., & Louer, D. (1996). Powder Diffraction. Rep. Prog. Phys., 59, 131-234.

MATCH! (2011). Phase identification from Powder Diffraction, V 1.11e. Crystal Impact.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Identificación de zeolitas en una toba del Estado de Puebla

Misael Cruz Sánchez¹, Jorge de Jesús Cazares Duran¹, Margarita Reyes Salas² y Sonia Ángeles García²

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad del Conocimiento, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

Correo electrónico del autor principal: izaskm@yahoo.es, autor expositor: jorge.cazares95@gmail.com

Resumen

El análisis mediante difracción de rayos X (método de polvos) y microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, permitió identificar diferentes tipos de zeolitas en una toba de la localidad de San Gabriel Chilac, en el Estado de Puebla. Se ha observado clinoptilolita coexistiendo con heulandita, erionita o mordenita sobre una matriz vítrea alterada. Clinoptilolita presenta cristales laminares y prismáticos con dimensiones del orden de 4 μm , siendo ésta la zeolita más abundante. Destaca en la toba la presencia de minerales pirogénicos como cuarzo y anortita.

Introducción

Una de las etapas más importante en la caracterización de una toba lo constituye la identificación de los minerales secundarios, producto de su alteración diagenética. Debido a que la mayoría de los minerales autigénicos son de dimensiones micrométricas, su identificación requiere de diversas técnicas analíticas que de manera combinada permiten aproximarnos a su naturaleza.

La importancia de identificar y caracterizar zeolitas en tobas alteradas, radica en la diversidad de sus aplicaciones industriales que van desde la industria de la construcción (rocas dimensionales, fabricación de cementos y agregados ligeros); el tratamiento de aguas residuales, la adsorción y la catálisis, así como el desarrollo de contenedores de residuos nucleares, hasta aplicaciones agrícolas para el mejoramiento de suelos y reducción de emisiones gaseosas en desechos de origen animal, entre otras. Todas estas aplicaciones dependen de las características estructurales de las zeolitas, así como de sus propiedades fisicoquímicas (Mumpton, 1999).

El objetivo del presente trabajo fue identificar las principales zeolitas autigénicas en una toba localizada en las proximidades del municipio de San Gabriel Chilac, en el Estado de Puebla, empleando difracción de rayos X (polvos) y microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X. De acuerdo a los resultados obtenidos, se han identificado clinoptilolita, heulandita, erionita y mordenita como principales zeolitas presentes en la toba, donde clinoptilolita es la zeolita más abundante.

Metodología

Descripción de las muestras

En el mes de agosto de 2017 se colectaron al azar una serie de muestras correspondientes a un banco de agregados pétreos localizado en el municipio de San Gabriel Chilac, al sureste del Estado de Puebla, en las coordenadas geográficas 18° 17' 13" de latitud norte y 97° 22' 48" de longitud oeste. El banco se localiza en la Región Minera Tehuacán y corresponde a una mina activa de minerales no metálicos. La geología de la zona se caracteriza por rocas del Terciario Continental constituidas por conglomerado, caliza lacustre, arcillas, horizontes de yeso, limolita y tobas de las formaciones Tehuacán, Huajuapán y Grupo Balsas (SECOFI, 1995).

Difracción de rayos X (método de polvos)

Las principales fases cristalinas en la toba se identificaron por difracción de rayos X en muestras pulverizadas y tamizadas ($\downarrow 100$ mallas/pulg²), previamente secas a 110 °C durante 2 h. Utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación Cu K α 1.5406 Å monocromada con filtro de Ni, con rendija de divergencia de 0.681 mm, rendija de antidispersión de 5 mm, rendija del detector de 0.1 mm y detector lineal Lynx Eye con apertura de tres grados. Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ empleando un tamaño de paso de 0.020° y una velocidad angular de 15 rpm. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación de las fases cristalinas se realizó empleando el método Hanawalt y el programa Diffrac. EVA versión 4.1.1. El análisis semicuantitativo de fases se llevó a cabo mediante la metodología RIR (Langford y Louer, 1996) con el programa MATCH! Versión 1.11e (2011).

Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis micromorfológico de las zeolitas se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca ZEISS, modelo MA10, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Bruker operado a 15 KV y 25 mA. Se analizaron fragmentos de roca secados previamente a 110°C / 2 h, depositados en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y posteriormente recubiertos con grafito para mejorar su conductividad eléctrica.

Resultados y discusión

Las principales fases cristalinas identificadas mediante difracción de rayos X son zeolitas como clinoptilolita (Na, K)₄CaAl₆Si₃₀O₇₂·24·H₂O, la cual es isoestructural con heulandita Ca_{3,6}K_{0,8}Al_{8,8}Si_{27,4}O₇₂·26.1·H₂O, además de minerales pirogénicos como cuarzo SiO₂ y anortita (Ca, Na) (Al, Si)₂ Si₂O₈, con archivos de datos JCPDS-ICDD 24-0319, 53-176, 46-1045 y 9-0465, respectivamente (figura 1). Para diferenciar entre clinoptilolita y heulandita se calculó la relación de intensidades de las reflexiones I(111)/I(-311), normalizadas con la reflexión (330), obteniendo valores > 1, característicos de clinoptilolita (Esenli y Kumbasar, 1998). De acuerdo al análisis semicuantitativo se estableció que la abundancia relativa por difracción de rayos X es del orden de 90 % para clinoptilolita, 7 % de anortita y 3% de cuarzo.

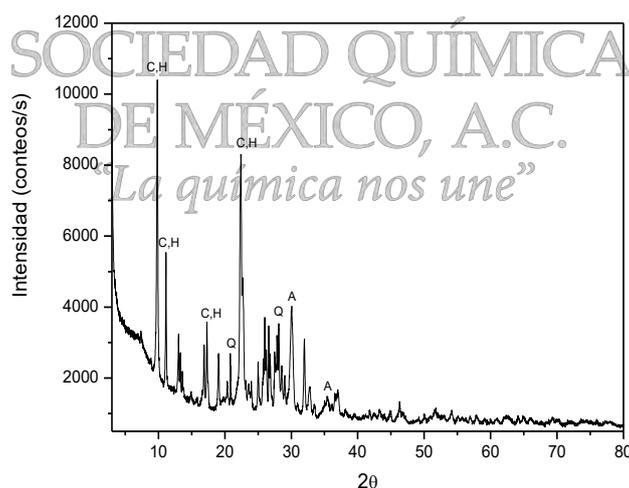


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X característico de la toba, se indican las principales fases cristalinas: clinoptilolita (C), heulandita (H), cuarzo (Q) y anortita (A).

Para validar la información obtenida mediante difracción de rayos X, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de barrido, identificando cristales de clinoptilolita con hábito laminar y prismático, coexistiendo con cristales laminares de heulandita, fibras de mordenita y cristales de erionita con hábito

lanoso, destacando una mayor abundancia relativa de clinoptilolita sobre el resto de fases zeolíticas observadas (figura 2). De acuerdo a los análisis puntuales mediante emisión de energía dispersiva de rayos X los cristales de clinoptilolita presentaron una relación $\text{Si}/\text{Al} > 4$ y $\text{Na}+\text{K} > \text{Ca}$, mientras que los de heulandita presentaron $\text{Si}/\text{Al} < 4$ y $\text{Ca} > (\text{Na}+\text{K})$, valores característicos de estos minerales (Tsitsishvilí, et al., 1992).

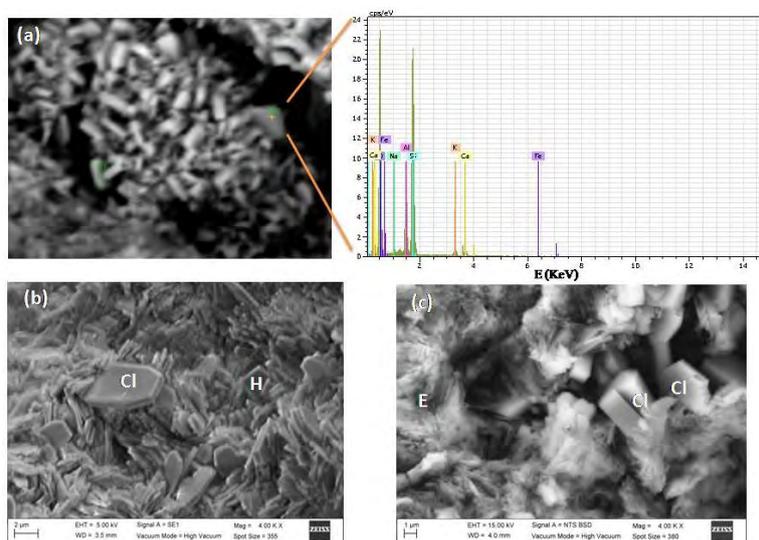


Figura 2. Micrografías de barrido electrónico: (a) cristal seleccionado y su correspondiente espectro de emisión de energía dispersiva de rayos X, (b) cristales densamente empacados de clinoptilolita (Cl) con hábito laminar, coexistiendo ocasionalmente con cristales de heulandita (H) con hábito laminar y (c) cristales laminares y prismáticos de clinoptilolita (Cl) coexistiendo con erionita (E) con hábito lanoso.

Conclusiones

Los análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido realizados a la toba de San Gabriel Chilac, en el Estado de Puebla, permitieron identificar zeolitas como clinoptilolita, heulandita, mordenita y erionita, las cuales coexisten con cuarzo, anortita y una matriz vítrea alterada. Clinoptilolita es la zeolita que se presenta en mayor abundancia, sin embargo es necesaria la utilización de otras técnicas para complementar la caracterización de la toba.

Bibliografía

- Esenli, F., & Kumbasar, I. (1998). X-ray diffraction intensity ratios $I(111)/I(-311)$ of natural heulandites and clinoptilolites. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 46, No. 6, 679-686.
- Langford, J.I., & Louer, D. (1996). Powder Diffraction. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 59, 131-234.
- MATCH! (2011). Phase identification from Powder Diffraction, V 1.11e. Crystal Impact.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 96, 3463-3470.
- SECOFI, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (1995). Monografía Geológica Minera del Estado de Puebla. SECOFI, Coordinación General de Minería.
- SGM, Servicio Geológico Mexicano (2016). Panorama Minero del Estado de Puebla, recuperado el 23 de Enero de 2018 en <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/PUEBLA.pdf>
- Tsitsishvilí, L.D., Andronikashvili, G.V., Kirov, T.G. & Filizova, L.D. (1992). *Natural Zeolites*. London: Ellis-Horwood.

Síntesis de triazoles de carbohidratos y xantinas catalizados por óxido mixto Cu/Al

Juan Eduardo Davalos Torres,¹ Blanca Ivonne Vergara Arenas,¹ Leticia Lomas Romero,¹ Guillermo E. Negrón Silva,² Deyanira Ángeles Beltrán,² Atilano Gutiérrez Carrillo,¹ Diego Pérez Martínez¹

* llr@xanum.uam.mx

¹Departamento de Química, UAM-I, San Rafael Atlixco, No.186. C.P. 09340, México, D.F., México.

²Departamento de Ciencias Básicas, UAM-A, Av. San Pablo, No.180. C.P. 02200, México, D.F., México.

Resumen

Se sintetizaron las azidas de la bencil-glucosa y de la acetil-glucosa, para usarlas en las síntesis de 1,2,3-triazoles, también se usaron alquinos de xantinas y como catalizador el óxido mixto de Cu/Al, se obtuvieron los 1,2,3-triazoles en buenos rendimientos, los cuales fueron caracterizados por RMN. Estos sistemas de carbohidrato-triazol-xantina, son interesantes desde el punto de vista de la modificación de la actividad biológica, así como su actividad como inhibidores de la corrosión ácida del acero.

Introducción

Los 1,2,3-triazoles son moléculas heterocíclicas de gran interés industrial y biológico, esto se debe a sus características estructurales, su estabilidad y su compatibilidad con otros grupos funcionales dentro de moléculas biológicamente activas, que actúan como anti-VIH, anticancerígenos, antibacterianos, antialérgicos, entre otros.¹ Esas mismas propiedades, hacen que los 1,2,3-triazoles puedan ser parte de la estructura central de moléculas que participan en procesos de interés industrial, como es el caso de la inhibición de la corrosión.²

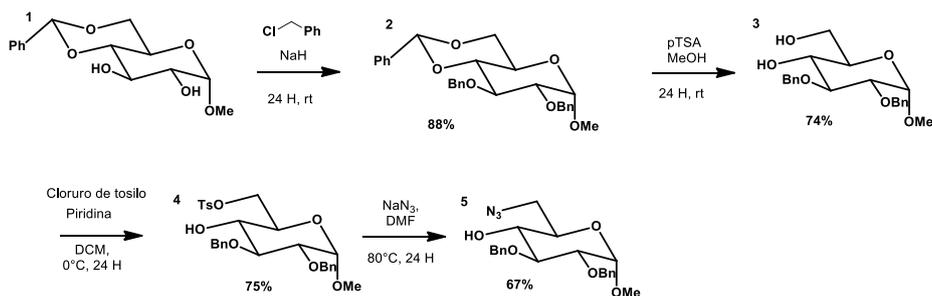
Carbohidratos, como la galactosa y la fructosa, desempeñan una gran variedad de funciones en procesos biológicos complejos, involucrando eventos específicos en procesos vitales de reconocimiento celular, interacciones carbohidrato-proteína, y la selectividad hacia hormonas, anticuerpos, toxinas patogénicas y microorganismos.^{3,4}

Otras interesantes moléculas con actividad biológica son la teofilina y teobromina, pertenecen al grupo de moléculas llamadas xantinas, estas son moléculas relajantes para los bronquios, estimulan el sistema nervioso central y actúan como diuréticos.⁵ Adicionalmente a sus actividades biológicas, los heterociclos derivados de las xantinas han demostrado poseer una gran actividad, como inhibidores de la corrosión para una serie de metales y aleaciones.^{6,7}

El objetivo de conectar a las moléculas de carbohidratos y xantinas a través de un triazol, consiste en sintetizar moléculas bifuncionales innovadoras, con la posible generación de un efecto sinérgico que permita modular y optimizar las actividades biológicas y anti corrosivas de los distintos componentes en la molécula. Por esta razón, en este trabajo se realizó la síntesis de 1,2,3-triazoles a partir de azidas de carbohidratos y alquinos de xantinas, mediante la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por el óxido mixto Cu/Al.

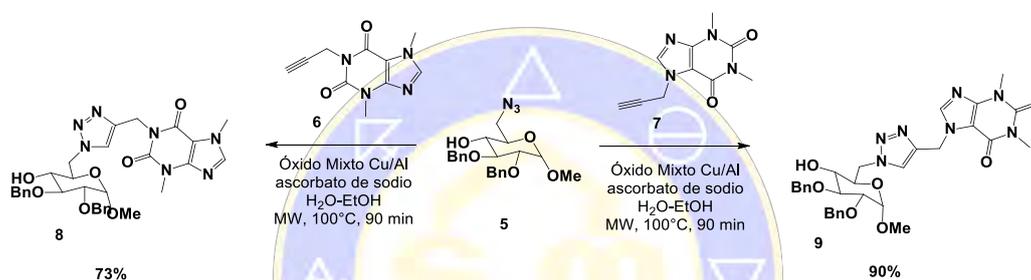
Discusión de resultados

Se llevó a cabo la síntesis de azida usando como base glucosa, se comienza la síntesis con la protección de los OH libres de **1** usando una base fuerte (NaH) y cloruro de bencilo, se obtuvo 80% de rendimiento de **2**. Para desproteger **2** se usó ácido para-toluensulfónico en metanol, se obtuvo 74% de rendimiento de **3**. Se tosilo **3**, usando cloruro de tosilo y piridina en diclorometano, y se obtuvo 75% del compuesto **4**, finalmente se agregó un exceso de azida a **4** en DMF y se obtuvo 67% de rendimiento de la azida-benzil-glucosa **5**.⁸



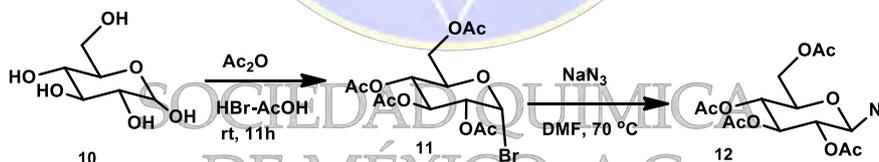
Esquema 1. Síntesis de azida de benzil-glucosa

La azida **5** se usó para llevar a cabo la síntesis de los triazoles **8** y **9** usando los alquinos de las xantinas teobromina **6** y teofilina **7**. La reacción se llevó a cabo usando el óxido mixto de Cu/Al, ascorbato de sodio, en etanol-agua, usando irradiación de microondas durante 90 min, se obtuvieron los compuestos de interés en buenos rendimientos 73% de **8** y 90% de **9**.



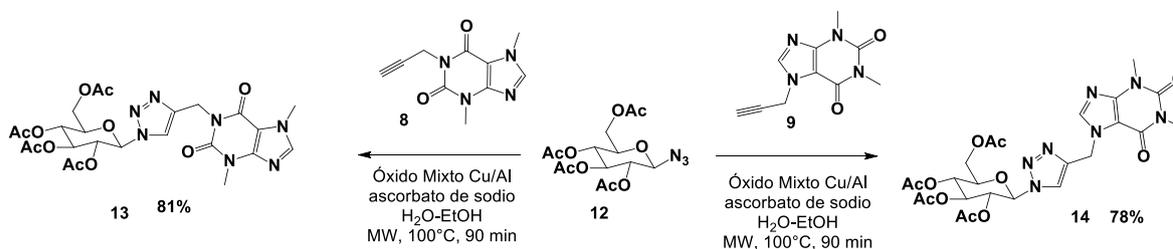
Esquema 2. Síntesis de triazoles a partir de benzil-glucosa y xantinas

Se sintetizó la azida de la acetil-glucosa, a partir de D-glucosa, anhídrido acético y ácido bromhídrico, para la formación del compuesto **11**, después se agregó azida de sodio en exceso en DMF a 70°C, durante 24 horas, y finalmente se obtuvo la azida **12**.⁹



Esquema 3. Síntesis de azida de acetil-glucosa

Por último, se llevó a cabo la síntesis de los triazoles **13** y **14** usando la azida **12**, y los alquinos de las xantinas **8** y **9** se obtuvieron 81% de **13** y 78 % de **14**.



Esquema 4. Síntesis de triazoles a partir de acetil-glucosa y xantinas

Metodología

Síntesis de triazoles

En un tubo de microondas se agregan 1mmol de azida 1 mmol de alquino 10mg de óxido mixto Cu/Al 10mg de ascorbato de sodio, en 1ml de agua y 2ml de etanol, se irradia durante 90 minutos, a 100°C, con agitación a 30W. la mezcla de reacción se realiza una extracción con agua-acetato de etilo y la mezcla orgánica se seca con sulfato de sodio y se concentra en un rotavapor, finalmente para obtener los compuestos de interés (se realizó una columna cromatográfica acetato de etilo-metanol 99-1).

Conclusiones

Se obtuvieron las azidas del bencil glucosa y acetil glucosa en buenos rendimientos. Al usar estas azidas y derivados de xantinas como reactivos para síntesis de 1,2,3-triazoles, se generaron los sistemas carbohidrato-triazol-xantina con excelentes rendimientos. Cabe destacar el uso del material óxido mixto Cu/Al como catalizador y su eficiencia en la síntesis de estos derivados de 1,2,3-triazoles.

Bibliografía

- a) Tron G. C.; Pirali T.; Billington R. A.; Canonico P. L.; Sorba G.; Genazzani A. A., *Med. Res. Rev.* **2008**, *28*, 278.; b) Giffin M. J.; Heaslet H.; Brik A.; Lin Y. C.; Cauvi G.; Wong C. H.; McRee D. E.; Elder J. H.; Stout C. D.; Torbett B. E.; *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6263; c) He X.-P.; Xie J.; Tang Y.; Li J.; Chen G.-R., *Curr. Med. Chem.*, **2012**, *19*, 2399.
- a) Negrón-Silva. G. E.; González-Olvera. R.; Angeles-Beltran. D.; Maldonado-Carmona. N.; Espinoza-Vázquez. A.; Palomar-Pardavé. M. E.; Romero-Romo. M. A.; Santillán R., *Molecules*, **2013**, *18*, 4613; b) González-Olvera. R.; Espinoza-Vázquez. A.; Negrón-Silva. G. E.; Palomar-Pardavé. M. E.; Romero-Romo. M. A.; Santillán R., *Molecules*, **2013**, *18*, 15064; c) Cruz-González D. Y.; González-Olvera R.; Negrón-Silva G. E.; Lomas-Romero L.; Gutiérrez-Carrillo A.; Palomar-Pardavé M. E.; Romero-Romo M. A.; Santillan R., *Synthesis*, **2014**, *46*, 1217.
- a) Tiwari V. K.; Mishra R. C.; Sharma A.; Tripathi R. P., *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, **2012**, *12*, 1497-1519; b) Dawra N.; Ram R. N.; *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 7982-7991.
- Bautista-Hernández C. I.; Negrón-Silva G. E.; Santillán R.; Vergara-Arenas B. I.; Ángeles-Beltrán D.; Lomas-Romero L.; Pérez-Martínez D., *Tetrahedron*, **2018**, *74*, 2009-2019.
- Sato T.; Ashizawa N.; Matsumoto K.; Iwanaga T.; Nakamura H.; Inoue T.; Nagata O., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009** *19*, 6225–6229; b) Zhang T.-j.; Li S.-j.; Yuan W.-j.; Wu Q.-x.; Wang L.; Yang S.; Sun Q.; Meng F.-m., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2017**, *27*, 729–732.
- Cuong N. T.; Tai T. B.; Thu Ha V. T.; Nguyen M. T., *J. Chem. Thermodyn.*, **2010**, *42*, 437.
- Souza F. S. de; Giacomelli C.; Gonçalves R. S.; Spinelli A., *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **2012**, *32*, 2436.
- Konda S.; Rao P.; Oruganti S., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 63962-63965.
- Mangunuru H. P. R.; Yerabolu J. R.; Liu D.; Wang G., *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 82–85.

Modelado del intercambio iónico como paso previo a la síntesis de cúmulos de plata en materiales zeolíticos

Atemoc Ramírez*¹, John F. Florez², Karina V. Chavez¹, Edgar Figueroa¹, Víctor Soto¹

1. Laboratorio de Química del Estado Sólido, Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino Barragán 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.
2. Posgrado en Ciencia de Materiales, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino Barragán 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

*e-mail:atemoc.r@live.com

Resumen

La síntesis de nanopartículas de plata soportadas en zeolitas es uno de los tópicos de mayor interés científico debido a la dificultad que representa el controlar el tamaño de las nanopartículas y cúmulos por los métodos de síntesis convencionales. El intercambio iónico de Ag^+ en la estructura de la zeolita es el primer paso en la síntesis propuesta y su modelado permitirá obtener una relación entre la concentración de plata en la solución de intercambio y la cantidad de sitios activos ocupados por los cationes después del intercambio. Se realizó el intercambio iónico de Ag^+ en la zeolita sintética ZSM-5 con relaciones Si/Al = 15 y 40, y los datos experimentales fueron ajustados a una ecuación tipo Langmuir. La obtención de nanopartículas de Ag fue comprobada por microscopía electrónica de transmisión.

Introducción

Las nanopartículas de plata son de gran interés científico y tecnológico, debido a su gran número de aplicaciones y usos (bactericidas, catalizadores, etc.) (Demirci, Ustaoglu, Yilmazer, Sahin, & Baç, 2014; Flores-López et al., 2012; Kuroda et al., 2002). Sin embargo la mayoría de estas aplicaciones requieren que las nanopartículas se encuentren soportadas en algún tipo de matriz. Uno de los materiales que han probado ser excelentes candidatos para esta aplicación son las zeolitas.

Las zeolitas son un tipo de minerales aluminosilicatos nanoporosos, los cuales, tienen la capacidad de intercambiar cationes con el medio en que se encuentran, propiedad que está influenciada directamente por la relación de silicio y aluminio (Si/Al) presentes en la estructura básica de la zeolita, la cual afecta el número de sitios activos del material (Chiodo & Mineva, 2016; Kuroda et al., 2002).

Además de la relación Si/Al, otro factor importante en el intercambio de metales es el tipo de estructura de la zeolita, que en la actualidad están reportados más de 176 tipos diferentes (McCusker, Olson, & Baerlocher, 2007).

La capacidad de captación de metales así como su naturaleza nanoporosa permiten que la zeolita sea utilizada como soporte para la síntesis de nanopartículas metálicas, las cuales obtienen mayor estabilidad al encontrarse resguardadas en los poros del material zeolítico (Bayat, Javanbakht, & Esmaili, 2018; Flores-López et al., 2012).

Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata soportadas en zeolitas han sido utilizadas como catalizadores en una variedad de reacciones orgánicas (Hu, Bai, Li, Liang, & Sun, 2015), son también de interés debido a su capacidad antibacteriana (Demirci, Ustaoglu, Yilmazer, Sahin, & Baç, 2014; Shamel, Ahmad, Zargar, Yunus, & Ibrahim, 2011). Se ha comprobado que estas características dependen del tamaño de la partícula, sin embargo, los métodos más comunes para la síntesis de estas nanopartículas no proveen el control necesario sobre el tamaño, resultando en una alta dispersión de tamaños de partículas obtenidas, derivando en

rendimientos reducidos al momento de la aplicación de estas y por lo tanto en costos de producción mayores (Flores-López et al., 2012; Fonseca & Neves, 2013).

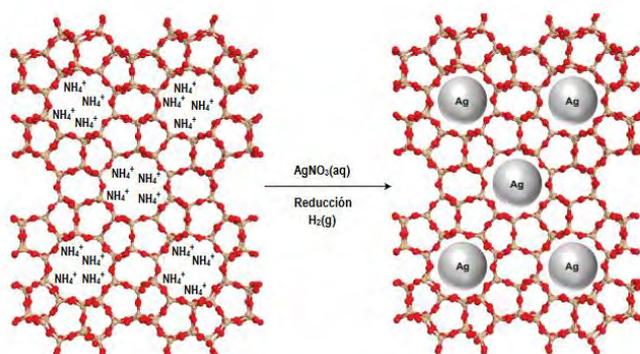


fig. 1. Esquema de la síntesis de nanopartículas (adaptada de Shameli et al., 2011)

El método de síntesis utilizado y que puede permitir un control del tamaño de partículas, consiste en dos procesos: el intercambio iónico, proceso en el que la plata es introducida en la estructura de la zeolita en forma de iones Ag^+ ; y la reducción por H_2 , durante el cual los iones de plata en la superficie son reducidos a Ag metálica para la formación de las nanopartículas (fig. 1).

Intercambio iónico

El intercambio iónico de los cationes de plata en la zeolita es el primer paso en la síntesis de las nanopartículas, y es un paso fundamental en el control del tamaño, pues este proceso determina la cantidad de iones de Ag que estarán en la superficie de la zeolita.

Por lo tanto, encontrar una relación entre la concentración de Ag^+ en la solución de intercambio y los iones de Ag^+ intercambiados por la zeolita es de vital importancia en la síntesis de las nanopartículas.

La ecuación de Langmuir (ec. 1), utilizada en procesos de adsorción, ha demostrado ser de utilidad para modelar el intercambio iónico en zeolitas (Inglezakis, 2005).

$$q = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (Ec. 1)$$

En donde q corresponde a la relación de la cantidad de sitios activos ocupados por iones de Ag y la cantidad total de sitios activos disponibles, c es la concentración de iones Ag^+ en la solución de intercambio y K es la constante de Langmuir.

La cantidad de sitios activos ocupados por Ag^+ será determinante en el tamaño de las nanopartículas formadas durante el siguiente paso de la síntesis.

Reducción de plata intercambiada

Seguido del intercambio iónico, los iones de plata contenidos en la zeolita tienen que ser sometidos a un proceso de reducción para la obtención de las nanopartículas metálicas.

Este proceso consiste en la aplicación de un flujo de H_2 a altas temperaturas por un tiempo determinado. Durante este paso el hidrógeno reduce los iones de plata y al mismo tiempo pasa a ocupar los sitios activos desocupados por esta. Los poros presentes en la estructura de la zeolita tienen la capacidad de albergar las partículas de plata metálica recién formadas.

Durante este paso de la síntesis, las variables que afectan el tamaño de las nanopartículas son la temperatura y tiempo de reducción.

Metodología

Se utilizó la zeolita sintética tipo ZSM-5 (marca Zeolyst International) con formula general

$(\text{NH}_4)_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$ con relaciones Si/Al = 15 y 40. Las soluciones de Ag^+ fueron preparadas a partir de AgNO_3 (Sigma-Aldrich).

El intercambio iónico se realizó a diferentes concentraciones de AgNO_3 correspondientes al 12.5, 25, 50 y 100 % de capacidad de Ag (tabla 1) por un periodo de 72 h a temperatura ambiente.

El número de sitios activos teóricos para cada zeolita fue calculado a partir de la formula general.

El número de sitios activos ocupados por iones Ag^+ fue calculado a partir de la concentración de plata remanente en la solución después del intercambio, determinada por el método volumétrico de Volhard, con KSCN como titulante y alumbre férrico como indicador (Yoder, 1919).

La zeolitas intercambiadas fueron reducidas en un reactor tubular en forma de U con flujo de H_2 (marca Praxair) a temperaturas de 100 y 300 °C por un periodo de 3 h.

El tamaño de las partículas fue determinado por SEM y TEM.

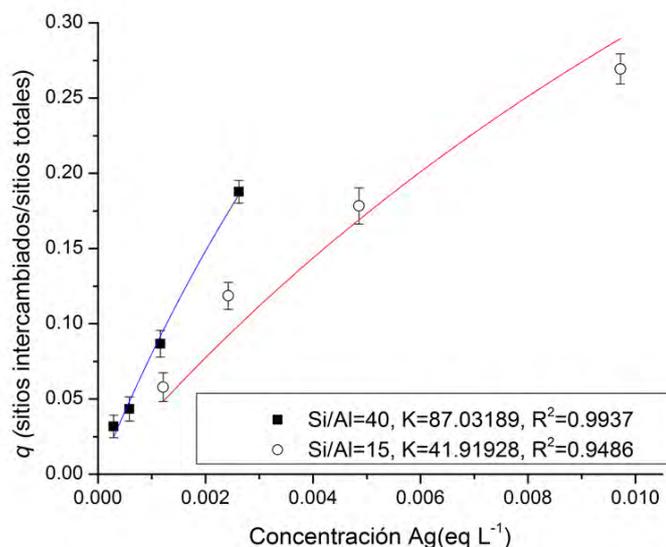
Todos los procedimientos fueron realizados por triplicado y utilizando los blancos adecuados.

Zeolita	Código	Formula	Sitios activos teóricos/g Zeo	g Ag/ g Zeo
ZSM-5 (Si/Al 40)	CBV 8014	$(\text{NH}_4)_{2.34}[\text{Al}_{2.34}\text{Si}_{93.66}\text{O}_{192}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	$2.3156 \cdot 10^{20}$	0.04176
ZSM-5 (Si/Al 15)	CBV 3024E	$(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	$5.880 \cdot 10^{20}$.1048

Tabla 1. Relación Si/Al, sitios activos teóricos y capacidad de intercambio de plata de las zeolitas utilizadas.

Resultados

Después del periodo de intercambio se determinó la cantidad de plata remanente en solución y por diferencia se calculó el número de sitios activos ocupados por los iones de Ag^+ , los datos obtenidos para cada zeolita fueron ajustados a la ecuación de Langmuir (gráfica 1).



gráfica 1. Ajuste del intercambio iónico para cada una de las zeolitas con la ecuación de Langmuir

Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas obtenidas después de la reducción con H_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ fueron caracterizadas por SEM y TEM para comprobar la formación de partículas y determinar su tamaño (fig. 2).

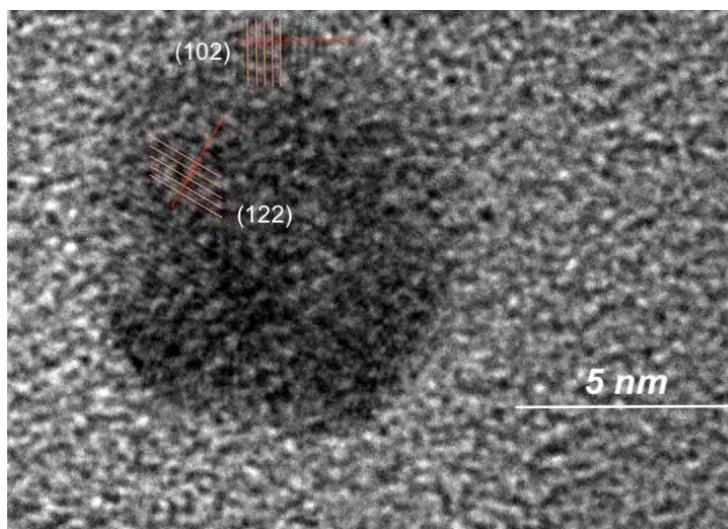


fig. 2 TEM de una nanopartícula de Ag. Si/Al = 15, reducción a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Se muestran los índices correspondientes a la estructura.

Conclusiones

Se logró la síntesis de nanopartículas de plata soportadas en la zeolita tipo ZSM-5, asimismo fue posible modelar el proceso de intercambio iónico y los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación tipo Langmuir.

Las ecuaciones empíricas obtenidas presentan un ajuste aceptable y pueden servir como base para controlar la cantidad de plata intercambiada en las zeolitas de este tipo a partir de la concentración de iones Ag^+ .

Además fue posible comprobar el efecto de la relación Si/Al en la cantidad de cationes que puede intercambiar la zeolita, pues esta relación influye directamente en el número de sitios activos presentes en la estructura de la zeolita.

La síntesis de las nanopartículas de plata fue comprobada por medio de técnicas de microscopía electrónica, y se observó que en las condiciones experimentales utilizadas y para ambos tipos de zeolita el tamaño de promedio de éstas es de 5-7 nm de diámetro.

Los resultados obtenidos son un primer paso en la síntesis de tamaño controlado de nanopartículas en este tipo de zeolitas al contar con una ecuación empírica para el proceso de intercambio iónico.

En trabajos posteriores se cambiarán las condiciones de reducción con la finalidad de obtener una relación entre estas y los tamaños de nanopartículas obtenidas.

Referencias

Bayat, M., Javanbakht, V., & Esmaili, J. (2018). Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 607–619. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.012>

Chiodo, S. G., & Mineva, T. (2016). Stability and Structures of Silver Subnanometer Clusters in EMT Zeolite with Maximum Aluminum Content. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(8), 4471–4480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00808>

Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer, G., Sahin, F., & Baç, N. (2014). Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172(3), 1652–1662. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0647-7>

Flores-López, N. S., Castro-Rosas, J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Córdova, A., Larios-Rodríguez, E., & Flores-Acosta, M. (2012). Synthesis and properties of crystalline silver nanoparticles supported in natural zeolite chabazite. *Journal of Molecular Structure*, 1028, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.080>

Fonseca, A. M., & Neves, I. C. (2013). Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.018>

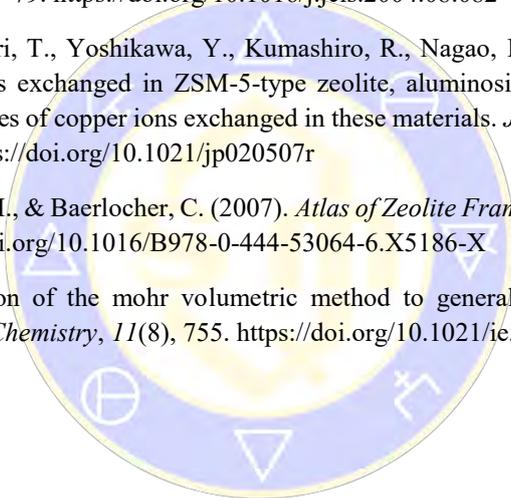
Hu, X., Bai, J., Li, C., Liang, H., & Sun, W. (2015). Silver-Based 4A Zeolite Composite Catalyst for Styrene Epoxidation by One-Pot Hydrothermal Synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(22), 3758–3763. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500443>

Inglezakis, V. J. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.082>

Kuroda, Y., Onishi, H., Mori, T., Yoshikawa, Y., Kumashiro, R., Nagao, M., & Kobayashi, H. (2002). Characteristics of silver ions exchanged in ZSM-5-type zeolite, aluminosilicate, and SiO₂ samples: In comparison with the properties of copper ions exchanged in these materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(35), 8976–8987. <https://doi.org/10.1021/jp020507r>

McCusker, L. B., Olson, D. H., & Baerlocher, C. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*. *Atlas of Zeolite Framework Types*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>

Yoder, L. (1919). Adaptation of the mohr volumetric method to general determinations of chlorine. *Industrial and Engineering Chemistry*, 11(8), 755. <https://doi.org/10.1021/ie50116a013>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

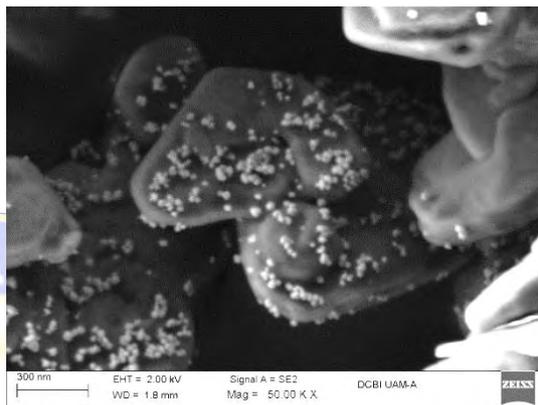
Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de hidrotalcitas Mg/Al con nanopartículas de cobre

Maqueda Bojórquez Deyanira Janette, Angeles Beltrán Deyanira, Morales Treviño Luis Román, Negrón Silva Guillermo Enrique

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

dab@azc.uam.mx

Se sintetizaron y caracterizaron hidrotalcitas Mg/Al con nanopartículas de cobre depositadas. Se evaluaron catalíticamente en la reacción de síntesis de propargilaminas.



Introducción

Nanopartículas de cobre. En la época actual y desde hace algunos años, se ha prestado considerable atención a las nanopartículas de cobre (CuNP) debido a sus propiedades y aplicaciones potenciales en muchos campos. Las nanopartículas de cobre deseadas son uniformes, esféricas, y no aglomeradas sobre todo para sus aplicaciones en catálisis. Para obtener catalizadores a base de nanopartículas de cobre se han utilizado soportes muy variados por ejemplo materiales tipo hidrotalcita, óxidos de magnesio, alúmina, sílice, titania, entre otros [1]. Recientemente, se reportó que las nanopartículas de **cobre** soportadas resultaron catalizadores eficientes en reacciones como; la síntesis de triazoles a partir de epóxidos, la obtención de derivados de triazolidinas [2], la deshidrogenación de alcoholes a nitrilos, etc. Los compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares son materiales con baja área específica pero que permiten el alojamiento de especies activas como partículas o compuestos orgánicos tanto en la región interlaminares como en su superficie.

Las propargilaminas. Las propargilaminas son compuestos orgánicos que forman parte de moléculas con actividad biológica y son también intermedios sintéticos para la obtención de muchos compuestos nitrogenados. [3] La estrategia tradicional para la síntesis de propargilaminas es la adición de un acetiluro de metal a un grupo imina. Sin embargo, el uso de cantidades estequiométricas de bases fuertes para la generación del reactivo organometálico, así como, la sensibilidad a la humedad de estos reactivos hace que esta alternativa sea poco atractiva. La necesidad de desarrollar catalizadores eficientes de bajo costo y que puedan ser recuperados, reactivados y reutilizados es imperante. Por lo tanto, la catálisis heterogénea ha sido la estrategia comúnmente usada para recuperar y reutilizar el catalizador durante varios ciclos de reacción. En trabajos anteriores se ha utilizado el cobre en su forma de óxido soportado en materiales mesoporosos como el MCM-41, en donde se tiene un área de contacto mucho mayor a la que proporcionan las hidrotalcitas. Con base en lo antes expuesto, en el presente trabajo se propone bajo las condiciones descritas en el trabajo previo [4], comparar dos catalizadores a base de nanopartículas de cobre soportadas en hidrotalcita Mg/Al sintetizada en el laboratorio por la técnica de coprecipitación y una hidrotalcita comercial, en la síntesis de propargilaminas asistida por microondas.

Discusión de resultados

En los difractogramas de todas las hidrotalcitas con y sin nanopartículas de cobre se observan las reflexiones finas e intensas características de los planos (003), (006), (110), (113); otras anchas y asimétricas de los planos (102), (105) y (108). En el caso de las muestras comerciales se observan picos más definidos, angostos y de mayor intensidad. La distancia interplanar y la intensidad de los picos se ven disminuidas

una vez que se soportan las nanopartículas de Cu (CuNP) tanto en la hidrotalcita sintética como en la comercial (figuras 1 y 2). La micrografía de la hidrotalcita sintética tiene la apariencia de cristales pequeños aglomerados **difíciles de diferenciar de las nanopartículas de cobre, lo que nos sugiere una buena dispersión de las mismas en el soporte laminar** (figuras 3 y 5). La hidrotalcita comercial está constituida por cristales grandes en forma de hojuela en las cuales **si se observan las nanopartículas esféricas de cobre dispersas de manera uniforme** (figuras 4 y 6). El espectro de emisión de la hidrotalcita sintética muestra la presencia de Al, Mg y O del hidróxido doble laminar y cantidades pequeñas de Na y Si, así como el C de los carbonatos interlaminares (figura 7), una vez que se le agregaron las nanopartículas se observa la presencia de cobre (figura 9). De la misma manera que la hidrotalcita comercial, se observa solo Al, Mg y O del soporte (figura 8) y después con las nanopartículas se estimó hasta un 5.95% de cobre (figura 10). Los termogramas de la hidrotalcita sintética con nanopartículas de Cu (figura 11) y de la hidrotalcita comercial con CuNP (figura 12) son parecidos, sin embargo, se nota un incremento en la temperatura a la que ocurre la tercera pérdida de peso en la hidrotalcita comercial, lo que sucede por el tamaño que presentan las CuNP soportadas. En ambos materiales con CuNP se obtuvo un contenido de Cu apropiado (>1%) para realizar la evaluación catalítica (figuras 9 y 10).

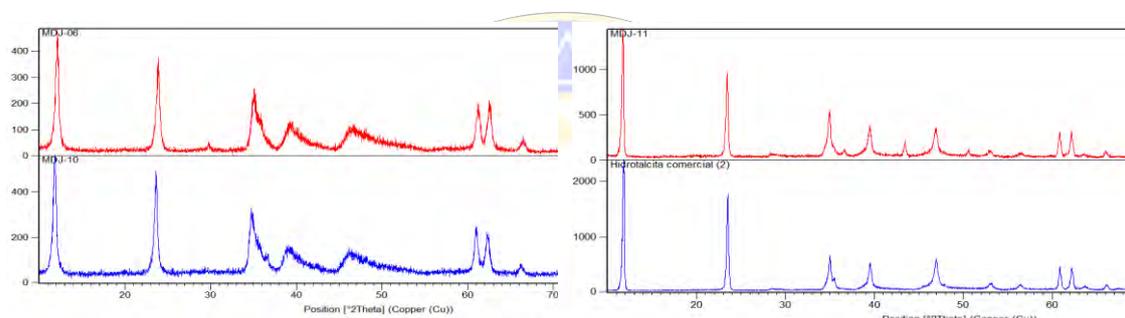


Figura 1 Difractograma comparativo de la hidrotalcita Mg/Al sintética, sin CuNP(rojo) y con CuNP (azul).

Figura 2 Difractograma comparativo de la hidrotalcita Mg/Al comercial, sin CuNP (azul) y con CuNP (rojo).

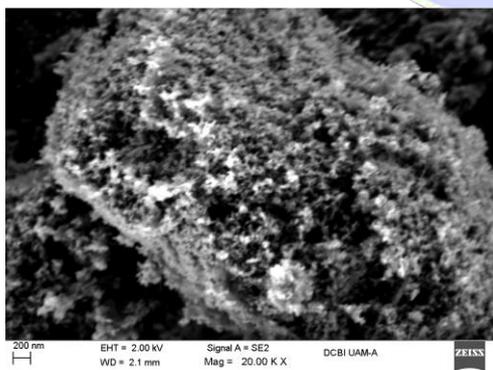


Figura 3 Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al sintética.

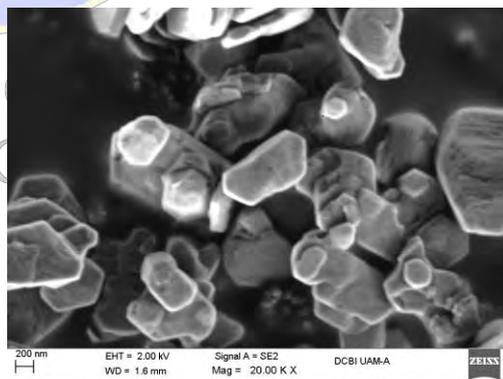


Figura 4 Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

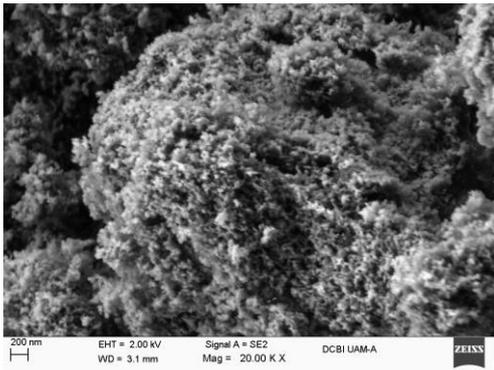


Figura 5 Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al sintética con CuNP.

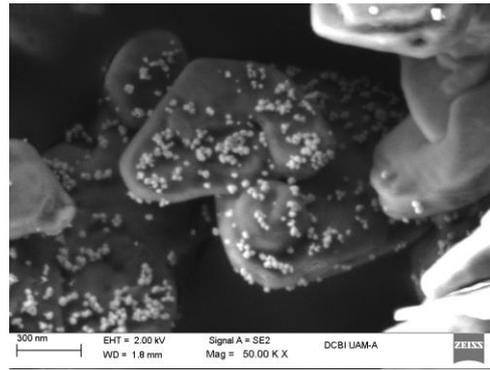


Figura 6 Micrografía de la hidrotalcita Mg/Al comercial con CuNP.

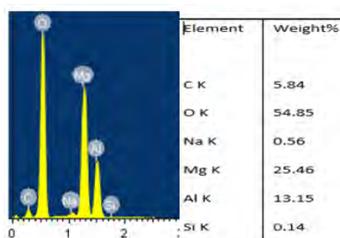


Figura 7 Espectro de emisión y composición de la hidrotalcita Mg/Al sintética.

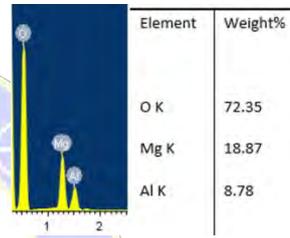


Figura 8 Espectro de emisión y composición de la hidrotalcita Mg/Al comercial.

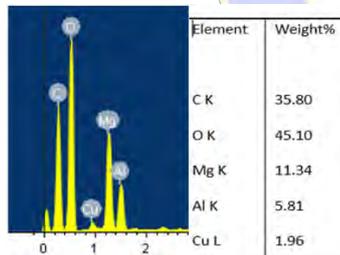


Figura 9 Espectro de emisión y composición de la hidrotalcita Mg/Al sintética con CuNP.

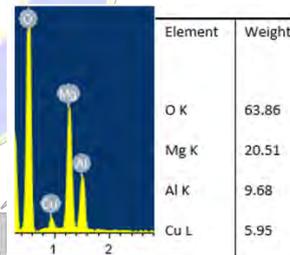


Figura 10 Espectro de emisión y composición de la hidrotalcita Mg/Al comercial con CuNP.

“La química nos une”

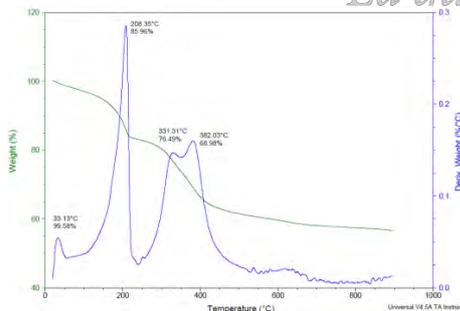


Figura 11 Termograma de la hidrotalcita Mg/Al sintética con CuNP.

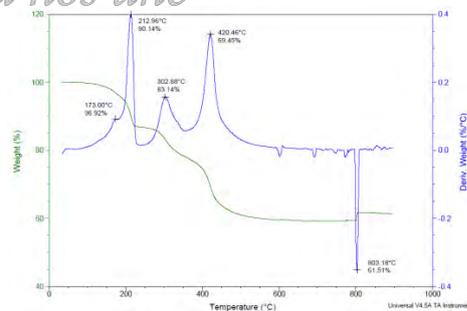


Figura 12 Termograma de la hidrotalcita Mg/Al comercial con CuNP.

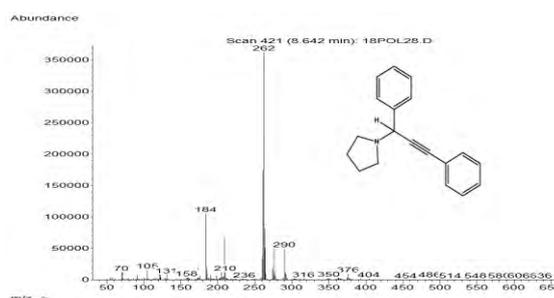


Figura 13 Espectro de masas del producto 4.

Esquema 1 Reacción de obtención de propargilaminas.

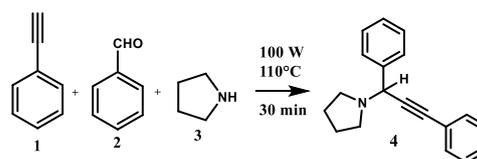


Tabla 1

Catalizador	%Rendimiento de producto 4
Mg/Al sintética	25.42
Mg/Al sintética CuNP	84.40
Mg/Al comercial	6.50
Mg/Al comercial CuNP	88.86

En los resultados de la evaluación catalítica de la tabla 1, se observa un incremento en la conversión de la reacción para la obtención de las propargilaminas. El sólido más activo resultó la hidrotalcita comercial con nanopartículas de cobre. Lo cual puede atribuirse a la presencia de las CuNP expuestas en la superficie del hidróxido laminar y su contacto con los reactivos. El producto de reacción 5 fue identificado por cromatografía de gases con detector de masas acoplado, se aprecian los iones moleculares $[M+1]^+=262$ y $[M+29]^+=290$ correspondientes a la propargilamina 4 con $M=261$ g/mol (figura 13).

Materiales y métodos

Síntesis de hidrotalcita Mg/Al (3:1). En un matraz de 250 mL se preparó una solución con 25.641 g (0.1mol) de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) y 18.757 g (0.05mol) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich), en 45 mL de agua desionizada, por separado en un matraz pyrex se preparó una solución de 1000 mL con 14 g (0.35mol) de NaOH (Aldrich) y 9.54 g (0.09mol) de Na_2CO_3 , en 70 mililitros de agua desionizada. La primera solución se agregó a esta segunda gota a gota, con un embudo de adición de 250 mL. La mezcla se agitó por 3 horas y después a baño maría por 24 horas más. Al término de este período la solución con pH de 12, se lavó con agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 9, por decantación se eliminó el agua en exceso y el gel obtenido se colocó en un cristizador de 190 X 100 que posteriormente introducirse a una estufa por 18 horas a 120 °C.

Nanopartículas de Cu soportadas en hidrotalcita Mg/Al. La hidrotalcita Mg/Al seca tanto sintética como comercial se dispersó con $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,5 g) en 500 mL de agua a temperatura ambiente durante 30 min. 10 mL de una solución de hidrato de hidracina se añadió gota a gota durante 30 minutos y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El sólido obtenido se centrifugó y se lavó con agua destilada y acetona, para eliminar los reactivos excedentes. El sólido resultante se secó a 100° C durante 8 h.

Los sólidos con y sin nanopartículas de oro se caracteriza con un difractómetro de rayos X Philips X'Pert, analizador térmico TA Instrumets SDT Q600, Microscopía electrónica de Barrido Zeiss SUPRA 55 VP.

Evaluación catalítica. Para la síntesis de propargilaminas se utilizaron 1.1mmol de fenil acetileno 1, 1.1mmol de benzaldehído 2, 1mmol de pirrolidina 3, además de 45 mg de catalizador. La mezcla se colocó en un vial para microondas con un agitador magnético y se trató a 110°C con 100 W durante 30min en un reactor de microondas CEM Labmate®. Posteriormente, se añadieron 10ml de acetato de etilo y se retiró el sólido catalítico por filtración. El crudo de reacción se analizó por cromatografía de gases-masas

(Agilent 6890 serie II plus equipado con una columna HP-5MS y con detector de masas acoplado modelo 5973 en modo de ionización de metano).

Conclusiones

Se sintetizó una hidrotalcita cristalina Mg/Al por la técnica de precipitación. Se obtuvieron dos catalizadores de hidrotalcita Mg/Al sintética y comercial con nanopartículas de cobre soportadas y dispersas. Los sólidos catalíticos fueron caracterizados por DRX, SEM-EDS y TGA. Se demostró que la reacción de obtención de propargilaminas fue catalizada por las nanopartículas de cobre pues en la literatura esta reacción procede por la presencia de cobre y en los soportes de partida se carece de dicho metal. Pese que con ambos catalizadores de CuNP soportados en hidrotalcitas Mg/Al se obtuvieron rendimientos similares y aceptables, es de interés observar que con la hidrotalcita sintética sin nanopartículas de cobre cataliza la reacción en un rendimiento bajo lo cual no sucede igual con la hidrotalcita comercial.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio Divisional de Microscopia para el desarrollo de este proyecto.

Bibliografía

Multicomponent Click Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Epoxides in Water Catalyzed by Copper Nanoparticles on Activated Carbon. Francisco Alonso, Yanina Moglie, Gabriel Radivoy, and Miguel Yus. *J. Org. Chem.* 2011, 76, 8394–840.

Nano-sized copper as an efficient catalyst for one pot three component synthesis of thiazolidine-2,4-dione derivatives. Ajeet Kumar, Prashant Singh, Amit Saxena, Arnab De, Ramesh Chandra, Subho Mozumdar. *Catalysis Communications* 10 (2008) 17–22.

Copper Nanoparticles from Copper Aluminum Hydrotalcite: An Efficient Catalyst for Acceptor- and Oxidant-Free Dehydrogenation of Amines and Alcohols. Dandu Damodara, Racha Arundhathi, and Pravin R. Likhari. *Adv. Synth. Catal.* 2014, 356, 189 – 198.

Diastereoselective synthesis of propargylamines catalyzed by Cu-MCM-41 Omar Cortezano-Arellano, Miguel A. Hernández-Gasca, Deyanira Ángeles-Beltrán, Guillermo E. Negrón-Silva, Rosa Santillan. *Tetrahedron Letters* 59 (2018) 2403–2406.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto a 15 años de exposición a 400 y 4000 metros de la línea costera en la ciudad de San Francisco de Campeche

Dr. Miguel Ramón Sosa Baz, **Br. Surriel Ezequiel Chin Acevedo**, Br. Brenda Eloísa Farfán Collí, Br. José Elías Canché Dzib, Dr. Tezozomoc Pérez Lopez migrsosa@uacam.mx.

Centro de Investigación en corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, Av. Héroe de Nacozari No. 480, Campus 6 de Investigaciones, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, México.

Resumen

En este trabajo se presenta los resultados de la velocidad de corrosión obtenido de las técnicas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. Estas se realizaron en dos series de 3 estructuras de concreto armado fabricados con espesores de recubrimiento de 15, 20 y 30 mm, con relaciones agua/cemento (a/c) 0.65 y 0.45, ambas con una geometría prismática de 15x15x30 cm. Se presenta los resultados de los dos últimos años 2017 y 2018 que son los más relevantes hasta ahora, porque a diferencia de los años anteriores del 2003 al 2016, no se habían reportado valores de velocidad de corrosión altas, como los que se obtuvieron con las técnicas de resistencia a la polarización y la de espectroscopia de impedancia electroquímica que concuerdan con este resultado a diferencia del obtenido por ruido electroquímico. Con base en estos resultados se tiene la certeza de que posiblemente los iones cloruros y/o la acción del CO₂ ya han alcanzado los tres niveles de la varilla reportados.

Introducción

La corrosión del acero de refuerzo es sin duda la causa principal del deterioro de las estructuras de concreto armado, debido a la acción de agentes agresivos como los iones cloruros y el CO₂ que degradan el concreto, disminuyendo el pH natural del concreto (entre 13 y 14), lo que da lugar a ruptura de la película pasiva del acero de refuerzo iniciando de esta manera la corrosión del refuerzo [1-3]. Con base en lo anterior, en el Centro de Investigación en Corrosión se realizan estudios sobre la corrosión bajo las condiciones ambientales predominantes en la región, con la finalidad de mejorar los actuales y de poder proponer nuevos diseños y modelos de sistemas de protección. Los resultados han dado datos importantes en cuanto al comportamiento electroquímico del acero de refuerzo bajo las dos condiciones propuestas en la ciudad de San Francisco de Campeche.

Metodología

Se fabricaron dos series de concreto con relaciones agua/cemento 0,65 y 0.45, con dimensiones de 15x15x30 cm, de acuerdo a las características de la figura 1

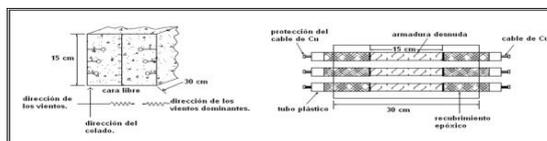


Figure 1. Representación esquemática de los especímenes.

La Tabla 1 Se presenta el criterio del análisis de la velocidad de corrosión. Todas las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo al manual del DURAR [4].

TABLA 1. Criterio de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

i_{CORR} en $\mu A/cm^2$.	Condición del acero de refuerzo.
Mayor de 1	Corrosión Alta
De 0.5 a 1	Corrosión Moderada
De 0.1 a 0.5	Corrosión Baja
Menor de 0.1	Corrosión Despreciable

Resultados

En las Figuras 2 y 3 se presenta el promedio de los resultados de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo embebido concretos expuestos en dos sitios de ensayo: el Instituto Tecnológico de Campeche (ITC) y el Sistema Meteorológico Nacional (SMN), ubicados a 400 y 4000 mts de la línea costera en la ciudad de San Francisco de Campeche.

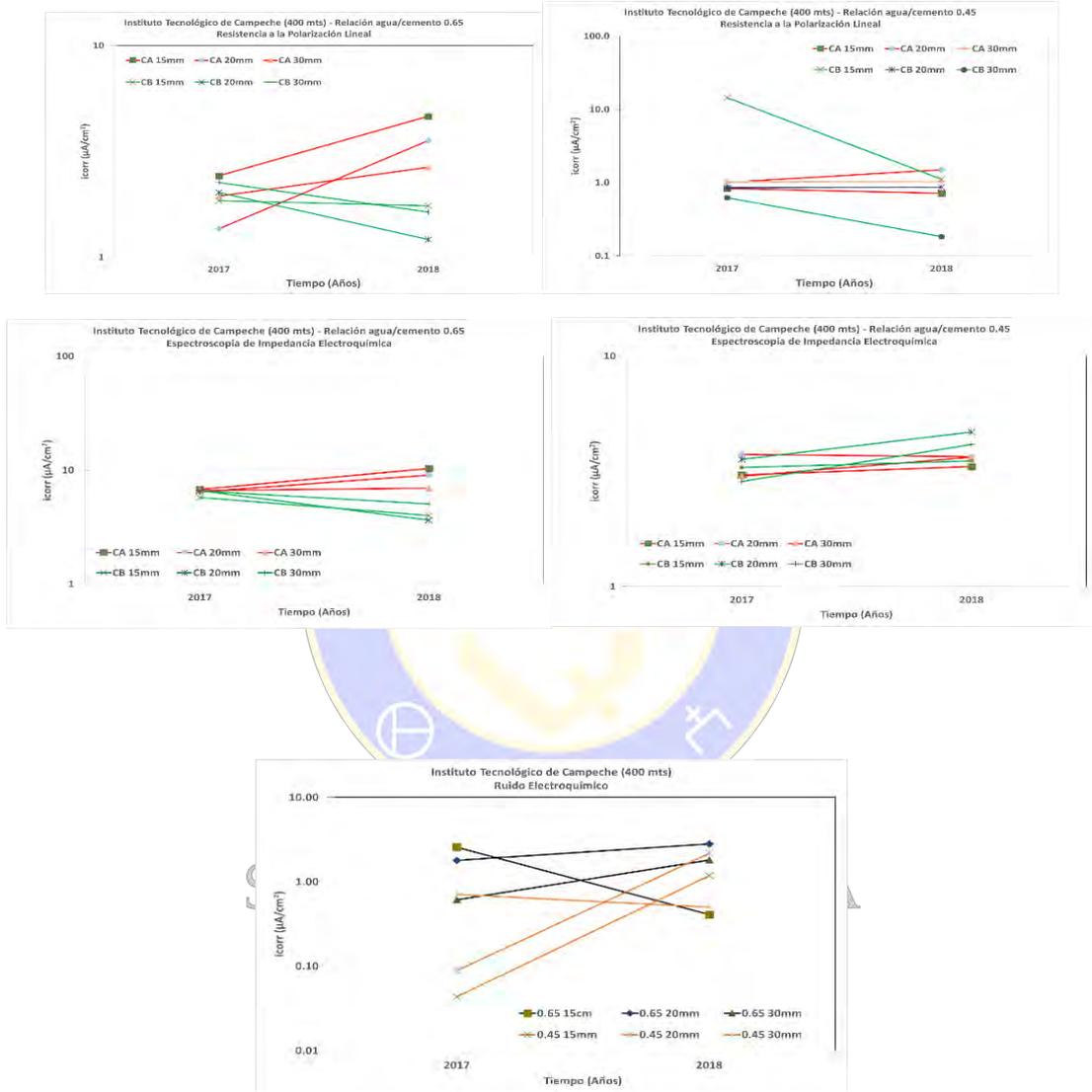
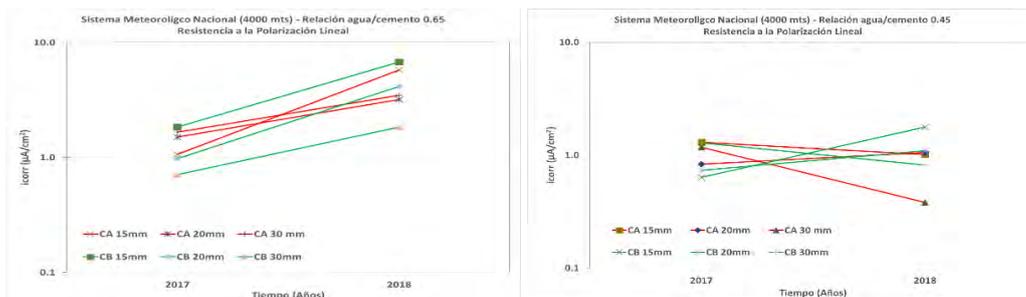


Figura 2. Velocidad de Corrosión en el sitio de exposición ITC.



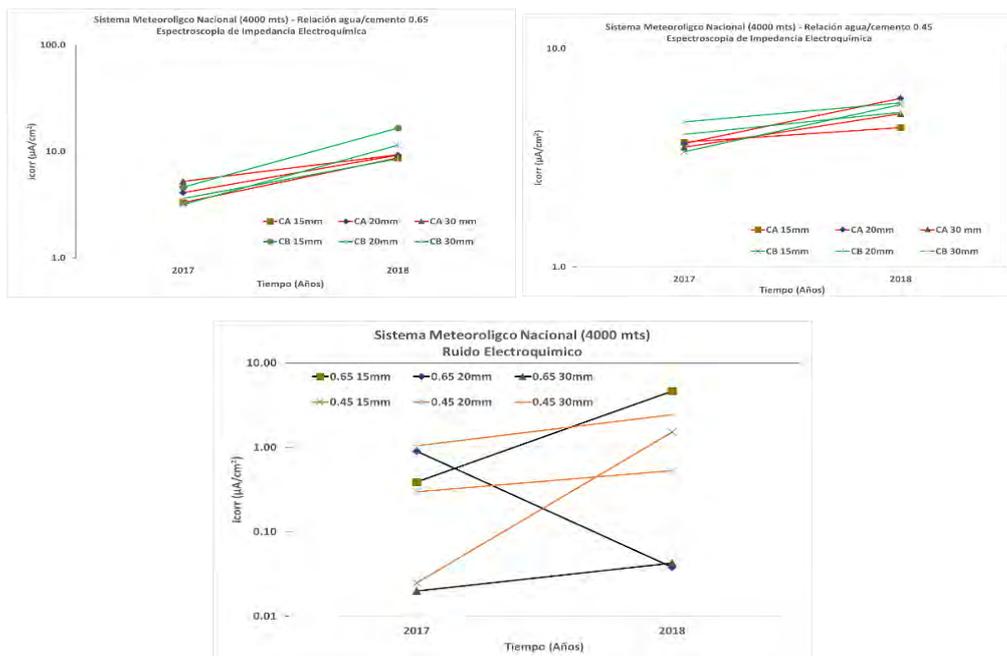


Figura 3. Velocidad de Corrosión en el sitio de exposición SMN.

Los resultados de la velocidad de corrosión obtenida de las tres técnicas propuestas, se observa que la variable de fabricación de la relación a/c 0.65 y 0.45, las varillas a tres recubrimiento de 15, 20 y 30 mm de espesor de concreto y las dos zonas de ensayo, Figuras 2 y 3, en lo general la mayoría de las varillas ya presentan valores significativos de alta velocidad de corrosión, aunque los resultados de ruido electroquímico presente pocas varillas con corrosión despreciable, pero las otras dos ofrecen una mayor certidumbre del comportamiento indicado conforme al criterio presentado en la Tabla 1. Cabe mencionar que el presente trabajo, es el seguimiento de 15 años de estudio, presentando solo los dos últimos años que son los más relevantes por el comportamiento electroquímico ya planteado.

Conclusión

A 15 años del seguimiento del comportamiento electroquímico de los refuerzos embebidos en concreto, con relación agua/cemento 1.65 y 0.45, ya alcanzaron los niveles críticos de alta velocidad de corrosión para ambos sitios de ensayos, ITG y SMN, lo que sugiere que los agentes corrosivos ya alcanzaron hasta el refuerzo con mayor recubrimiento.

Bibliografía

- [1] MA Pech-Canul, P Castro, Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere, Cement and Concrete Research 32 (3), 491-498.
- [2] OT de Rincón, M Sánchez, V Millano, R Fernández, EA de Partidas,..., Effect of the marine environment on reinforced concrete durability in Iberoamerican countries: DURACON project/CYTED, Corrosion Science 49 (7), 2832-2843
- [3] del Valle Moreno, A., Pérez López, T., & Martínez Madrid, M. (2001). El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado. Publicación técnica, (182).
- [4] Manual de Inspección. Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Red Temática XV.B DURAR, 2a. Ed., ISBN 980-296-541-3, Julio 1998.

Determinación de potencial de media celda en el acero de refuerzo embebido en concreto expuesto a la intemperie e inmersión en agua

Dr. Miguel Ramón Sosa Baz, **Br. Suriel Ezequiel Chin Acevedo**, Br. Brenda Eloísa Farfan Colli, Xochitl Citlali Ponce Garcia, Dr. Tezozomoc Pérez Lopez migrsosa@uacam.mx.
 Centro de Investigación en corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche, Av. Héroe de Nacozari No. 480, Campus 6 de Investigaciones, C.P. 24070, San Francisco de Campeche, México.

Resumen

En este trabajo se presenta los resultados de potenciales de media celda en estructuras de concreto armado expuestas a condiciones de intemperie e inmersión en agua de la llave. Para ello se elaboraron tres series de concreto armado con una relación agua/cemento (a/c) 0.69 y tres aceros de refuerzo con un recubrimiento de 15, 20 y 30 mm de espesor de concreto en dos caras de las probetas todas con una geometría prismática de 15x15x30 cm. Una serie se fabricó con adición de 3.5% cloruro de sodio en el agua de amasado, la segunda también con adición de cloruro de sodio más la adición de Benzotriazol, ambos comparados contra un testigo. Estas estructuras de concreto fueron sometidas a una cámara acelerada de carbonatación por un periodo de dos años. Los resultados a la intemperie indican una actividad principalmente dentro de la zona de incertidumbre y durante la exposición de inmersión en agua pasaron a potenciales más negativos de actividad de corrosión. Esto indica dado las características de presencia de ambos agentes corrosivos en ambas condiciones los potenciales de media celda se atribuyen a una verdadera corrosión del acero de refuerzo.

Introducción

La experiencia muestra que el acero puede estar embebido en el concreto y durar muchos años sin mostrar algún signo visible de deterioro. Sin embargo, la protección a la corrosión que proporciona el concreto al acero no se puede garantizar a perpetuidad. El ingreso de agentes corrosivos y de humedad de la atmósfera al concreto reforzado, puede causar que el pH del concreto cambie radicalmente en un proceso de inicio de degradación del acero y del concreto. En el Centro de Investigación en Corrosión se realiza estudios sobre la corrosión en estructuras de concreto armado bajo las condiciones ambientales predominantes en el sureste de México, con la finalidad de mejorar los actuales y de poder proponer nuevos diseños y modelos de sistemas de protección.

Metodología

Se fabricaron tres series de concreto con relaciones agua/cemento 0.69 y con tres espesores de recubrimiento de 15, 20 y 30 mm, todas con una geometría prismática de 15x15x30 cm, de acuerdo a las características de la figura 1

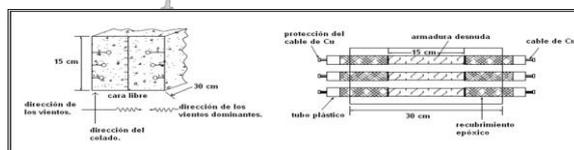


Figura 1. Representación esquemática de los especímenes.

La Tabla 1 Se presenta el criterio del análisis de la velocidad de corrosión. Todas las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo al manual del DURAR [4].

TABLA 1. Criterio del potencial de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

E_{corr} vs Cu/CuSO ₄ (mV)	Probabilidad de corrosión
Mayor a -200	10% que se presente (Pasiva)

-200 ~ -350	zona incierta (Pasiva ó activa)
Menor a -350	90 % que se presente (Activa)

Resultados

En las Figuras 2 y 3 se presenta el promedio de los resultados de potenciales de media celda del acero de refuerzo embebido concretos expuestos en dos medios de ensayo: exposición a la intemperie e inmersión en agua de la llevar.

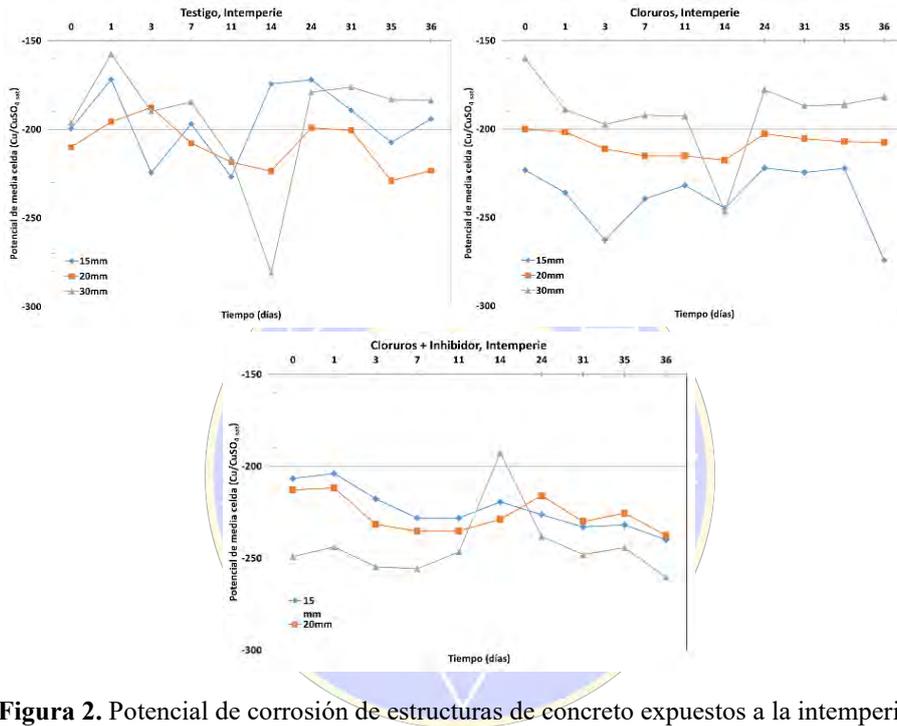


Figura 2. Potencial de corrosión de estructuras de concreto expuestos a la intemperie.

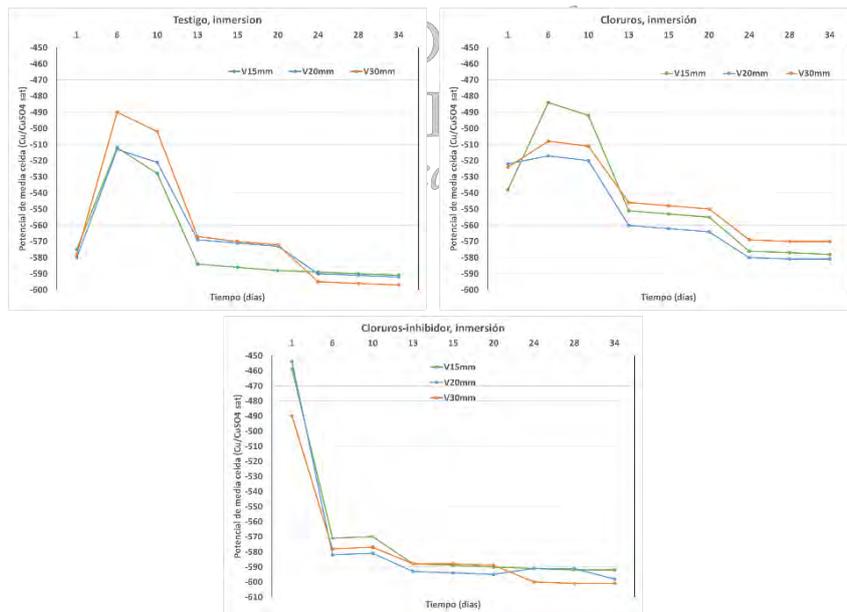


Figura 3. Potencial de corrosión de estructuras de concreto expuestos a inmersión en agua de la lluvia.



Figura 4. Presencia de iones cloruros y carbonatación

Los resultados obtenidos en la **Figura 2** se observa que los potenciales en los tres tipos de concreto fabricados presentan una tendencia principal de pasar a valores de potenciales de corrosión incierto, conforme se indica en la **Tabla 1**. En el caso de los resultados de las estructuras inmersas en agua se observa potencial de corrosión muy activos debido al grado de saturación de agua. En ambos los potenciales están directamente relacionado a la presencia de los iones cloruros y el avance de carbonatación de aproximadamente 40 mm de profundidad, ver **Figura 4**. Por lo tanto, el conocer la presencia de los agentes corrosivos se confirme que lo potenciales reportados se atribuyen al proceso de la corrosión.

Conclusión

Con base en los resultados se determina el grado de agresividad para las estructuras inmersa en agua, siempre y cuando se confirme la presencia de los agentes corrosivos.

Bibliografía

1. Castro Borges, Pedro, Corrosión en estructuras de concreto armado, 1ª ed., México, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, IMCYC, 1998.
2. Boletín No.12, Guía de Diseño CEB sobre Durabilidad de Estructuras de Hormigón, Madrid, España, 1993.
3. OT de Rincón, M Sánchez, V Millano, R Fernández, EA de Partidas,...., Effect of the marine environment on reinforced concrete durability in Iberoamerican countries: DURACON project/CYTED, Corrosion Science 49 (7), 2832-2843
4. Manual de Inspección. "Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado". Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Red Temática XV.B DURAR, 2a. Ed., ISBN 980-296-541-3, Julio 1998.

Modificación superficial del óxido de grafeno mediante uso de nuevo agente tipo isocianato-acrilato

María Lydia Berlanga Duarte, Luis Alberto Reyna Medina, Karen Iveth Gómez, Gabriela Yolotzin Romero, María Esther Treviño. Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna No. 140 Saltillo Coahuila; México 25294. lydia.berlanga@ciqa.edu.mx

Introducción

Actualmente, el grafeno es un material que ha despertado el interés de muchos investigadores, debido a que ha demostrado ser un material que posee características físicas y propiedades mecánicas únicas. Además, su resistencia y alta relación área superficial/volumen lo hacen un buen candidato para su uso como refuerzo o relleno en la obtención de nanocompuestos poliméricos.¹ En 2004, el grafeno fue descubierto por Andre Geim y Konstantin Novoselov cuando fue aislado al descortezar el grafito con cinta adhesiva. Esto proporcionó grafeno micrométrico de buena calidad.² El grafeno puede obtenerse directamente del grafito o del óxido de grafito, reduciéndolo, es decir, quitando grupos funcionales de su estructura como el ácido carboxilo (COOH), hidroxilo (OH) y carbonilo (C=O); este es el procedimiento más sencillo y más utilizado, sin embargo, existen otros métodos de síntesis para la obtención de grafeno, por ejemplo, la deposición de vapor químico (CVD), métodos de descarga de arco y el crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC) y otros sustratos, creación de suspensiones coloidales, etc. El nivel o grado de la oxidación puede variar dependiendo el método, las condiciones de reacción y del grafito precursor utilizado.

De los diferentes métodos para la síntesis del grafeno, solo el método de exfoliación química se considera una forma típica de generar óxido de grafeno (GO) con facilidad y en gran cantidad. Este método, mejor conocido como método de Hummer's,² permite la obtención de grafeno oxidado con propiedades que no pueden lograrse con otros procedimientos.

Los nanocompuestos a base de GO son candidatos viables para una variedad de aplicaciones industriales, especialmente para componentes de aeronaves, electrónicos, supercondensadores, transistores, etc. Sin embargo, aunque los compuestos poliméricos con GO tienen aplicaciones prometedoras, la aglomeración de las láminas debido a las fuerzas de Van der Waals y a la baja compatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas, han sido obstáculos fundamentales que restringen su potencial como agente reforzante. La modificación de la superficie del grafeno mediante la adición de grupos funcionales es una forma efectiva de reducir la tendencia a aglomerarse. Además, la funcionalización aumenta la compatibilidad del grafeno con polímeros específicos mejorando su efecto como refuerzo.³

Metodología

2.1 Sintetizar y caracterizar el agente modificador para el GO a base de un compuesto isocianato monoacrilado de la isoforona (IPI-MA).

Para la síntesis del agente modificador IPI-MA que corresponde a un compuesto derivado de la isoforona diisocianato (IPDI), la cual es funcionalizada con 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA), para obtener grupos isocianato (NCO) y metil acrilato en los extremos de la estructura del agente, que también contiene un grupo uretano, tal como se muestra en el esquema de reacción de la Figura 1. La reacción se lleva a cabo bajo las condiciones utilizadas por Gedalias y col.⁴

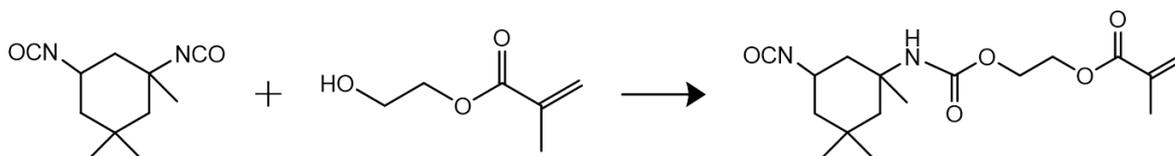


Figura 1. Preparación del agente isoforona isocianato metilacrilato (IPI-MA).⁴

La síntesis del agente IPI-MA se lleva a cabo en atmósfera inerte (Ar) y usando como solvente cloruro de metileno (previamente secado de CaCl₂). Se colocan 1.5 equivalentes de isoforona diisocianato en el matraz de reacción para luego adicionar lentamente 1 equivalente de HEMA; calentando a 40°C y se deja en agitación durante 24 h.

2.2 Modificación del GO con el agente monoacrilado isocianato IPI-MA.

La modificación del GO se lleva a cabo mediante la reacción de los grupos hidroxilos del GO con los grupos isocianato del agente IPI-MA, tal como se muestra en el esquema de reacción de la Figura 2. La reacción es monitoreada por titulación de los grupos isocianato remanentes. Para determinar si ocurrió la modificación el GO se caracteriza por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (DRX) para corroborar el grado de exfoliación.

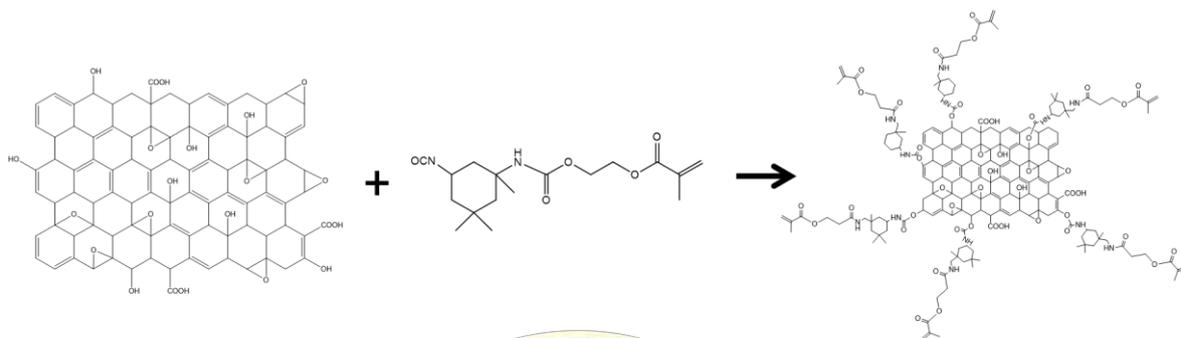


Figura 2. Modificación del GO con IPI-MA.

El GO a modificar es dispersado en dimetil formamida (DMF), previamente secada de mallas moleculares, utilizando energía de ultrasonificación. A la dispersión de GO se agrega, mediante un embudo de adición, 1mmol del agente IPI-MA disuelto en DMF y 0.05 a 0.1 mililitros de catalizador dilaurato de dibutil estaño. La mezcla de reacción se calienta a 80°C y se mantiene así por 24 h. Pasado el tiempo de reacción, el DMF es eliminado por destilación a vacío y el GO obtenido es caracterizado por FTIR, TEM y DRX para confirmar que fue modificado.

Resultados

El nuevo agente modificador para el óxido de grafeno, IPI-MA, fue sintetizado, obteniendo grupos uretano, además de grupos isocianato (NCO) y acrilato en los extremos de la estructura. El IPI-MA, fue caracterizado por las técnicas de cromatografía en capa delgada y espectroscopia de FTIR donde es monitoreado la desaparición de los grupos hidroxilos y la formación de la banda del grupo uretano (NH) en 1500 y 3300 cm^{-1} , así como el incremento en la señal en 1700 cm^{-1} para el grupo carbonilo. Una vez que es obtenido el agente, el GO fue modificado y dispersado en dimetil formamida (DMF), para después por destilación a vacío fue aislado el GO para ser caracterizado por dispersión de rayos X, espectroscopia FTIR Raman y TEM, confirmando que fue realmente exfoliado y modificado el GO con el nuevo agente IPI-MA, tal como se muestra en la Figura 3 de análisis por microscopía TEM.

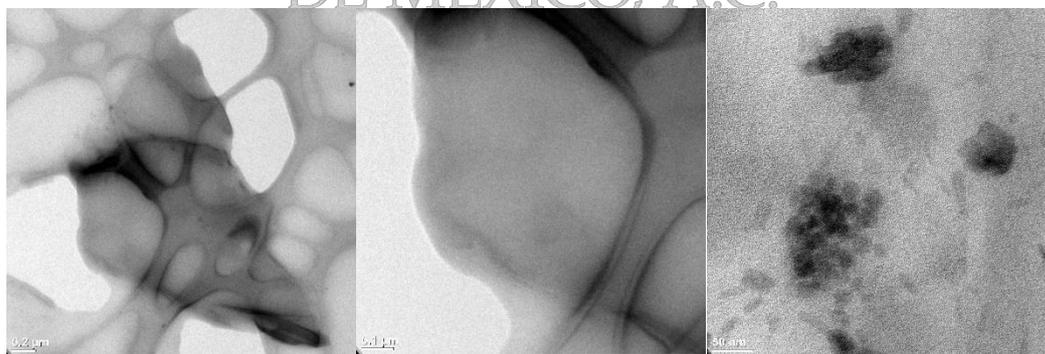


Figura 3. Imágenes de GO modificado con IPI-MA, observadas por análisis TEM.

Conclusiones

El agente modificador para el óxido de grafeno, IPI-MA fue sintetizado y confirmada su estructura por diferentes técnicas de caracterización. Fue posible llevar a cabo la funcionalización del GO con IPI-MA, al ser dispersado en DMF, evitando la aglomeración de las láminas de GO. Se confirma la obtención del GO modificado (GOM) mediante técnicas TEM y DRX. La modificación superficial del GO con grupos

acrílico-isocianato hace de este compuesto de gran interés para futuras investigaciones, ya que puede incrementar la compatibilidad con matrices poliméricas y reforzar sus propiedades en general.

Referencias

Tiffany Williams, M. M., Sandi Miller. Effect of graphene addition on Shape memory behavior of epoxy resins. Polymer Branch, Structures and Materials Division., 1-9. (2011).

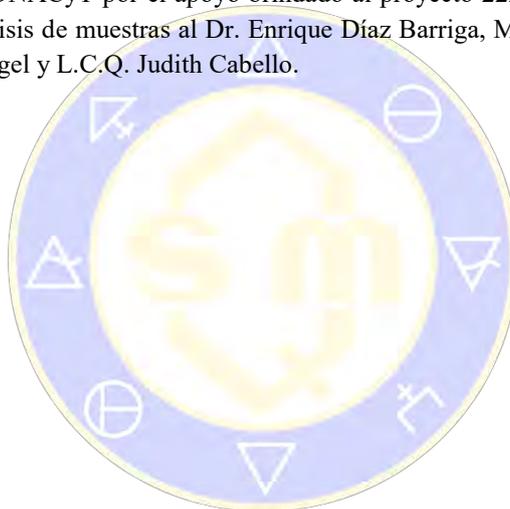
Daniela Marcano, J. B., Alexander Sinitskii. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nanotechnology 4, 4806-4814 (2010).

F.V.Ferreira, F. S. B., W.Franceschi. Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites. Surface and Interfaces 10, 100-109 (2018).

Gedalias C.Martim, E. G. Novel urethane-based polymer for dental application with decreased monomer leaching. Materials Science and Engineering 72, 192-201 (2017).

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo brindado al proyecto 222230. Así mismo se agradece por el apoyo técnico en análisis de muestras al Dr. Enrique Díaz Barriga, M.C. Blanca Margarita Huerta, M.C. María del Rosario Rangel y L.C.Q. Judith Cabello.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Comparación de nanopartículas de hierro sintetizadas por la técnica de co-precipitación y reducción química en medio acuoso.

Alberto Alejandro Pujol Pozo^{1,2}, Erika. Bustos Bustos¹, Fabiola Monroy Guzmán²

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Parque Tecnológico s/n Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro. C. P. 76703, México.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

apujol@cideteq.mx, ebustos@cideteq.mx, fabiola.monroy@inin.gob.mx

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto fue obtener nanopartículas de hierro (NPs Fe_2O_3), para su posterior adición a un gel, con el objetivo de emplearlo en la descontaminación radiactiva de piezas metálicas posteriormente. Las NPs Fe_2O_3 fueron sintetizadas a partir de dos métodos: (1) co-precipitación, se utilizaron sales de FeCl_3 1M y FeCl_2 2M y (2) reducción química, a partir de una solución de FeCl_3 0.02 M variando la temperatura y la concentración del agente reductor. Finalmente las NPs Fe_2O_3 fueron caracterizadas mediante espectrometría ultravioleta visible, tamaño de partícula y microscopía electrónica de transmisión. Estudios que sirvieron de base para comparar la eficiencia de los métodos en términos de dispersión y tamaño de las nanopartículas, obteniendo NPs Fe_2O_3 de hasta 20 nm de diámetro.

Introducción

El trabajo con nanopartículas (NPs) ha despertado un gran interés dentro de la comunidad científica, pues estas presentan distintas propiedades físicas, químicas y mecánicas que las partículas de tamaño macroscópico [1]. En este proyecto se realizó la comparación de nanopartículas de hierro (NPs Fe_2O_3) sintetizadas por dos métodos de síntesis diferentes. El método de co-precipitación se realizó empleando una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas y férricas en un medio básico. En el segundo método se realizó un estudio de la síntesis en función de la variación de temperatura (25, 80 y 96°C). La caracterización de las NPs Fe_2O_3 se realizó mediante tres técnicas específicas: espectrometría de ultravioleta visible (UV-Vis), tamaño de partícula (ϕ) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Posteriormente, se tiene considerado adicionar las NPs Fe_2O_3 a un gel, con el fin de mejorar sus propiedades de conducción eléctrica y magnética para emplearlas en la descontaminación radiactiva de piezas de acero, combinando técnicas electroquímicas con el uso de geles.

Materiales y métodos

Se trabajó en la obtención de las NPs Fe_2O_3 mediante los métodos de síntesis químicos: co-precipitación y reducción química.

Método de síntesis por co-precipitación (1): Los óxidos de hierro (Fe_3O_4) se preparan con una mezcla estequiométrica entre sales ferrosas y férricas en medio acuoso. De acuerdo con la termodinámica de esta reacción, la completa precipitación de Fe_3O_4 se consigue con un pH entre 8 y 14, con un relación estequiométrica de 2:1 ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$) [2]. Posteriormente, se mezclaron las sales FeCl_2 y FeCl_3 en agua desionizada y posteriormente se le agregó una solución de NaOH 6M. Esta nueva mezcla se mantuvo a 20°C durante 1 hora y posteriormente se incrementó la temperatura a 90°C durante 1 hora más; transcurrido este tiempo se adicionó $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0.3M y se mantuvo a 90°C por 30 minutos. Finalmente, se precipitaron los óxidos con acetona [3].

Método de síntesis por reducción (2): En este método de síntesis se obtuvieron NPs Fe_2O_3 por reacciones de óxido reducción, utilizando agua como disolvente [4]. Inicialmente se preparó una solución de FeCl_3 0.02M y luego se agregó 0.16g de polivinilpirrolidona (PVP), la mezcla se mantuvo en agitación constante hasta que se disolviera completamente y se obtuviera una mezcla homogénea. Por último, se adicionó el NaBH_4 como agente reductor. De acuerdo con la literatura, este método de síntesis se realizó a 25, 80 y a 96°C [3], con el fin de seleccionar el que mejor tamaño de NPs Fe_2O_3 se obtuviera ($\phi < 20$ nm).

Una vez obtenidas las NPs Fe_2O_3 se procedió a su caracterización mediante: UV-Vis, ϕ y TEM, con el fin de seleccionar las de menor tamaño y mayor mono-dispersión. De esta manera, para las pruebas de UV-Vis se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo LAMBDA XLS y una celda de cuarzo. Para la determinación del ϕ se empleó el equipo Zetasizer Nano ZS90 y una celda de cuarzo. Finalmente, las NPs Fe_2O_3 que mostraron el mejor tamaño de partícula ($\phi < 20$ nm) y mayor mono-dispersión, se les obtuvo micrografías de TEM empleando un microscopio TITAN 80 – 300 operado con un voltaje de aceleración de 300 kV, así como se les evaluó su magnetismo con un imán de neodimio de 11,000 Gauss.

Discusión de resultados

En la síntesis por el método de co-precipitación, se analizó cada reacción desde que se tenía únicamente el reactivo FeCl_3 , hasta la obtención de las NPs Fe_2O_3 ya lavadas (Figura 1A); para el método por reducción igualmente se siguió desde la primera reacción (Figura 1B). En los espectros UV-Vis de ambos métodos, se observa un pico ubicado entre los 200 y 300 nm, el cual corresponde a la presencia del ión Fe^{2+} (pico característico de la formación de NPs Fe_2O_3 como plantea la literatura [3]). De esta manera, comparando ambos métodos se observa como en la reducción química para el caso de los espectros de las NPs Fe_2O_3 el pico es mucho más definido a 310 nm (Figura 1B), lo que demuestra mejor formación de las NPs Fe_2O_3 en comparación con el método de co-precipitación donde se observa una señal más ancha (entre 300 y 340 nm), más distorsionada y con picos menos definidos (Figura 1A).

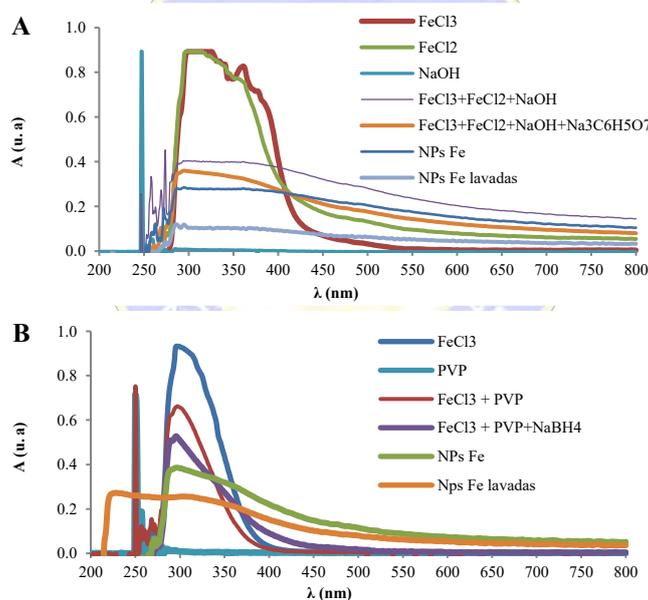


Figura 1. Seguimiento por UV-Vis de la síntesis de NPs Fe_2O_3 por el método de co-precipitación (A) y reducción (B).

El tamaño de las NPs Fe_2O_3 obtenidas por ambos métodos se presenta en la Figura 2, en donde se observó que los diámetros (ϕ) de las NPs Fe_2O_3 se distribuyen en tres intervalos diferentes: < 20 , $20 - 50$ y > 50 nm. En la Figura 2A se observa como para cada una de las muestras analizadas, la mayor contribución de NPs Fe_2O_3 obtenidas por el método de co-precipitación corresponden a diámetros menores de 20 nm, lo que representa cerca del 70% de toda la distribución empleando este método. Mientras que, con el método de reducción química realizado a diferentes temperaturas (Figura 2B), se observa una gran variación de tamaños de NPs Fe_2O_3 . En el rango de nanopartículas con diámetros menores a 20 nm, la mayor contribución corresponde a los procesos de síntesis realizados a temperaturas de 80 y 96°C, representando cerca del 50% empleando este método.

Finalmente, por los resultados obtenidos anteriormente, el método de reducción química para la síntesis de las NPs Fe_2O_3 a 80°C muestra un menor tamaño de partícula ($\phi < 20$ nm), por lo que fue seleccionado para obtener las micrografías por TEM (Figura 3A), en donde se puede observar como las NPs Fe_2O_3 presentan

una adecuada mono-dispersión, así como un buen efecto magnético al unirse al instante al imán de neodimio de 11,000 Gauss (Figura 3B).

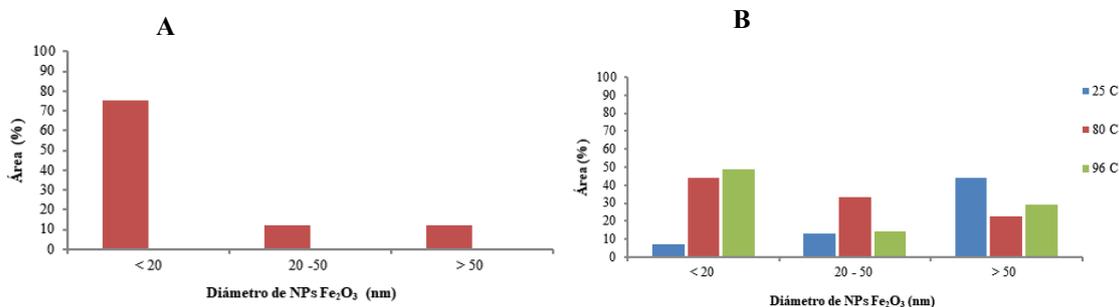


Figura 2. Distribución de tamaño de NPs de Fe₂O₃ sintetizadas por co-precipitación (A) y reducción química a temperaturas diferentes (B).

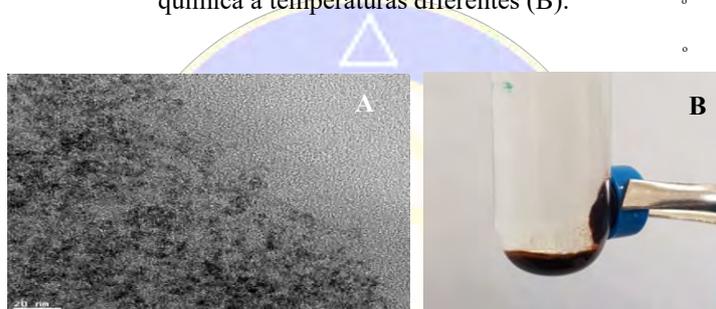


Figura 3. Imagen TEM (A) y efecto magnético con un imán de 11,000 Gauss (B) de una muestra de NPs Fe₂O₃ sintetizadas a 80°C.

Conclusiones

Las síntesis de las NPs Fe₂O₃ por ambos métodos, reducción química y co-precipitación, son factibles ya que se obtuvieron diámetros de nanopartículas de hasta 20 nm. Sin embargo, el método por reducción química presenta ventajas como menor tiempo de reacción, empleo de menor cantidad de reactivos, adecuada mono-dispersión de NPs y mejor comportamiento magnético, las cuales serán empleadas posteriormente en la descontaminación radiactiva de piezas metálicas.

Bibliografía

- [1] M. A. García-Lobato, Arturo L. Martínez, R. G. Ruiz-Moreno, "Desarrollo De Los Óxidos De Hierro En La Nanotecnología", Revista Razón y Palabra, (2008).
- [2] Sophie Laurent; Delphine Forge; Marc Port; Alain Roch; Caroline Robic; Luce Vander. Elst; Robert N. Muller; "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications". University of Mons-Hainaut. 108, 2064-2110. Chem. Rev. (2008).
- [3] Chamé K. (2013). Síntesis y caracterización de Nanopartículas Magnéticas. Tesis de Maestría, CFATA-UNAM-CIO.
- [4] D.F. Shriver, P.W. ATKINS, C.H.LANGFORD; Química Inorgánica Vol. 1; Editorial REVERTÉ, S.A, Pp. 4. (1997).

Síntesis de materiales híbridos, Inmovilización de lipasa en SBA-15 modificada con Ca

Ulises Arellano Sánchez^{1*}, Julio Cesar Méndez Medina¹, Dolores Silvia Solís Mendiola¹, Maximiliano Asomoza Palacios¹, Víctor Hugo Lara Corona¹, Alberta Jaqueline Padilla Zuñiga¹, Jin An Wang², LiFang Chen².

*E-mail: lukas261100@hotmail.com, julioCMM.quimica@hotmail.com

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México, México.

² ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, s/n, Col. Zacatenco, 07738, Ciudad de México, México

Resumen

Se sintetizaron materiales de sílice mesoporosos (SBA-15) dopados con calcio (Ca) al 0.5, 1, 3% p/p, para inmovilización de lipasa *Candida rugosa* (RCL). La inmovilización de RCL fue por el método de adsorción. Los materiales fueron caracterizados por XRD, fisisorción de nitrógeno, TEM, TPD-NH₃. Se encontró que el Ca se presenta en forma de CaO altamente disperso en la superficie del SBA-15, el área específica del SBA-15 disminuye al incrementar el contenido de CaO así como incrementa la basicidad. La adsorción de RCL aumenta al incrementar el contenido de CaO, en medio ácido (pH 3.5), esto se atribuye a que en estas condiciones la RCL se encuentra protonada por lo que se comporta como ácido lo que hace que se incremente la afinidad con los materiales Ca/SBA-15.

Palabras clave: Inmovilización, lipasa, SBA-15, CaO, biomateriales.

Introducción

La catálisis enzimática en medios acuosos como no acuosos ha adquirido considerable importancia por su aplicación en la industria y medicina [1]. Para el reuso de catalizadores enzimáticos se debe llevar a cabo procesos de inmovilización. La inmovilización consiste en la restricción de la movilidad de la enzima. Después de inmovilizadas las enzimas quedan localizadas en una región definida del espacio, limitada por barreras materiales o electrostáticas, que separan físicamente la enzima del seno del medio de reacción, pero permeables a las moléculas de reactivos y productos. La inmovilización mejora la estabilidad de la enzima y reduce su consumo, ya que puede ser retirada y reutilizada en varios ciclos de reacciones [2-4]. Las sílices mesoporosas son nanomateriales prometedores para la inmovilización de enzimas, debido a las características morfológicas y estructurales que presentan como área específica grande, estrecha distribución de tamaño de poro, carácter hidrofílico, insolubilidad en agua, estabilidad química y térmica, resistencia mecánica, forma de partícula adecuada, regenerabilidad y no toxicológica [5]. Las lipasas son enzimas que catalizan la hidrólisis de los enlaces éster presentes en los acilgliceroles [5]. En este trabajo se estudia el efecto del contenido de Ca en la adsorción de RCL sobre SBA-15.

Metodología

Síntesis Ca/SBA-15: Se adicionaron 4 g de Pluronic a 144 mL de una solución acuosa 1.7 M de etanol/HCl y se agitó por 1 h a 40 °C. A la solución previa, se le agregan 8.6 mL de TEOS gota a gota, la mezcla se agitó por 2h a 40 °C. La muestra con Ca al 3 % p/p se sintetizó con 0.27 g de acetato de Ca disuelto en 100 mL de etanol, esta mezcla se adicionó a la del Pluronic/TEOS, la agitación se mantuvo durante 30 min. Posteriormente se agregan 144 mL de agua desionizada gota a gota y se agita la solución durante 24 h a 70 °C. Finalmente, se evaporan los solventes a 70 °C sin agitación, hasta obtener un sólido blanco. Las muestras se calcinaron a 550 °C durante 24 h con flujo de aire. **Adsorción de RCL:** Se disuelven 1.2 mg de RCL en 3 mL de buffer de fosfatos (NaH₂PO₄·2H₂O) a pH 7.5, la mezcla se enfría a 4 °C y se agregan 0.5 g de SBA-15. Durante el proceso de adsorción, se toman alícuotas de 20 µL cada 5 minutos durante 120 minutos y se analizan por el método de Biuret a una longitud de onda de 540 nm. Al término de 120 min, la solución se filtra y se recupera el material híbrido, el cual se liofiliza. Para pH 3.5 se usa solución amortiguadora de glicina y se siguen los pasos anteriormente mencionados.

Resultados y discusión

La figura 1a muestra los difractogramas de ángulo bajo de los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15, se observa que el material SBA-15 presenta tres picos a 1.0, 1.5 y 2.4° en 2θ que corresponden a las flexiones (100), (110) y (200) respectivamente, que están asociadas con la simetría $P6mm$, con poros ordenados hexagonalmente. Los difractogramas de ángulo bajo de los materiales Ca/SBA-15 presentan disminución de los picos característicos lo que indica pérdida del ordenamiento hexagonal, esto se atribuye a la inclusión del Ca^{2+} en la estructura del SBA-15. La figura 1b muestra los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio para los materiales SBA-15 y 5Ca/SBA-15, se observa en el intervalo de 15 a 28° en 2θ un pico intenso y ancho característico del SiO_2 no cristalino que forma el SBA-15 que presenta una simetría hexagonal que la caracteriza. En los difractogramas correspondientes a los materiales Ca/SBA-15, se observan los picos característicos del CaO a 31.1, 36.2, 54.5° en 2θ que corresponden a los planos (100), (111) y (220) respectivamente. Las señales características del CaO incrementan conforme incrementa el contenido de CaO esto se atribuye a que Ca^{2+} que no entra en red sustituyendo Si^{2+} queda en superficie en forma de nanocristales.

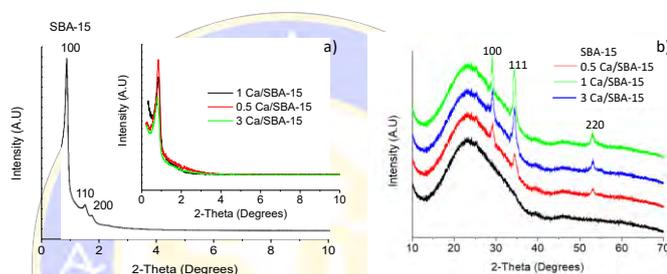


Figura 1. Difractogramas de los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15, a) ángulo bajo, b) ángulo amplio.

La figura 2a muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del material SBA-15 y Ca/SBA-15, se observa que los materiales presentan isotermas de tipo IV con ciclos de histéresis H1 según la nomenclatura de la IUPAC. Los ciclos de histéresis de Tipo H1 son característicos de materiales porosos que poseen canales cilíndricos bien definidos, en los cuales ocurren los fenómenos de condensación- evaporación capilar. Las diferencias entre las formas de las isotermas se atribuyen al contenido de Ca ya que se encuentra bloqueando los poros por lo que disminuye el volumen adsorbido y por consiguiente el área específica. La figura 2b muestra los termogramas de desorción de NH_3 de los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15, se observa que el SBA-15 presenta dos máximos de desorción a 145 y 260 °C, correspondientes a acidez débil y media respectivamente. La acidez total disminuye cuando se incrementa el contenido de Ca, esto se atribuye a que el CaO es un óxido metálico alcalino.

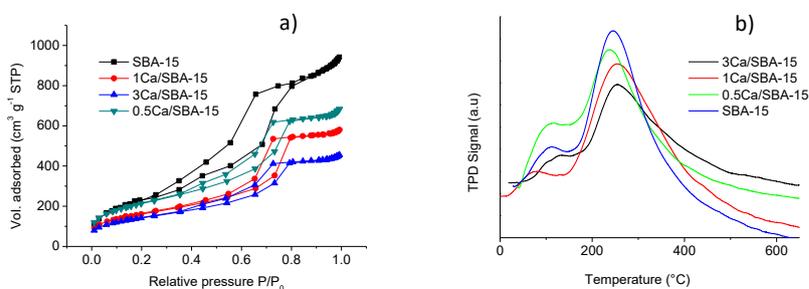


Figura 2. a) Isotermas de adsorción-desorción, b) Termogramas de desorción de NH_3 de SBA-15 y Ca/SBA-15.

La figura 3 muestra las imágenes TEM de los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15. La figura 3a muestra la imagen TEM del SBA-15, se observa el típico arreglo mesoporoso hexagonal ordenado, con un diámetro

de poro de 6 nm aproximadamente con un espesor de pared de 5.2 nm. La figura 3b muestra las imágenes TEM del material 0.5Ca/SBA-15, se observan regiones oscuras que se atribuyen a CaO homogéneamente disperso en red del SBA-15. Las manchas se atribuyen a la formación de aglomerados de nanocristales de CaO, formados por Ca que no se incorporó a la red del SBA-15. La figura 3c muestra las imágenes TEM del material 1Ca/SBA-15, se observa mayor número de regiones oscuras, esto se atribuye al aumento del contenido de Ca, por lo que disminuye la dispersión del CaO formado en superficie. La figura 3d muestran las imágenes TEM del material 3Ca/SBA-15, se observan regiones oscuras que se atribuyen a CaO disperso en la SBA-15. A mayor contenido de Ca se forman mayores cantidades de nanopartículas de CaO en superficie y disminuye la dispersión. En todos los materiales se mantiene la estructura del arreglo mesoporoso hexagonal lo que indica que el Ca^{2+} no altera el arreglo debido a que la inclusión del Ca^{2+} es mínima en la red del SBA-15, quedando la mayor parte en la superficie en forma de CaO obstruyendo los poros. La poca inclusión de Ca^{2+} en la red del SBA-15 se atribuye a la diferencia de radios iónicos del Ca^{2+} y Si^{4+} , que son 0.99 Å y 0.41 Å respectivamente.

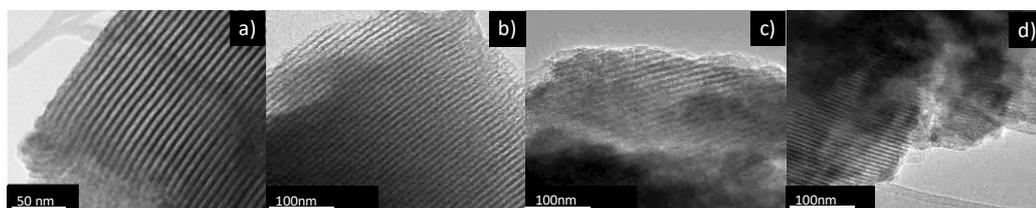


Figura 3. Imágenes TEM de los materiales, donde a) SBA-15, b) 0.5Ca/SBA-15, d) 1Ca/SBA-15 y d) 3Ca/SBA-15.

La figura 4a muestra los porcentajes de adsorción de RCL con los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15 a pH 3.5 a 120 minutos, se observa que los materiales SBA-15, 0.5Ca/SBA-15, 1Ca/SBA-15 y 3Ca/SBA-15 alcanzan el 34, 56, 58 y 66% de adsorción de RCL respectivamente. Este comportamiento se atribuye al pH 3.5 del medio ya que en este la RCL se encuentra protonada por lo que presenta un carácter ácido que hace que aumente la afinidad con los materiales Ca/SBA-15. Los materiales con Ca presentan un carácter básico que incrementa con el contenido de Ca. El tamaño de RCL es 7 nm aproximadamente, lo que impide la adsorción en poro, por lo que solo se adsorbe en la superficie del material donde se encuentran los aglomerados de CaO. La figura 4b muestra los porcentajes de adsorción RCL con los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15 a pH 7.5 a los 120 minutos, se observa que los materiales SBA-15, 0.5Ca/SBA-15, 1Ca/SBA-15 y 3Ca/SBA-15 alcanzan el 26, 36, 38 y 54% de adsorción de RCL respectivamente. Estos resultados se atribuyen al pH del medio ya que en estas condiciones la RCL presenta una carga negativa por lo que pierde afinidad por los materiales Ca/SBA-15 y aumenta la afinidad por la SBA-15.

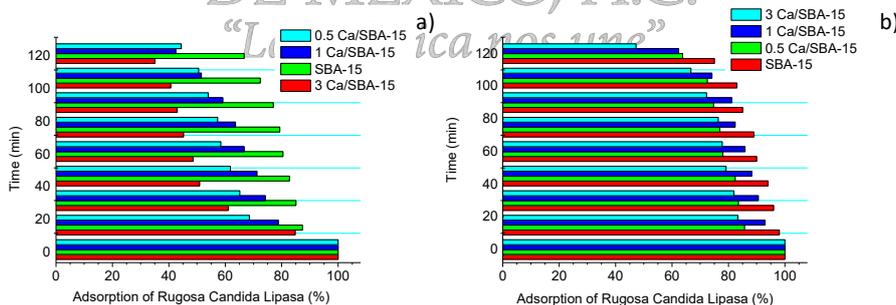


Figura 4. Adsorción de RCL en los materiales SBA-15 y Ca/SBA-15 donde: a) pH 3.5 y b) pH 7.5.

Conclusiones

Se logró sintetizar SBA-15 y Ca/SBA-15 con características adecuadas para inmovilizar la RCL. Al ser dopado el SBA-15 con CaO pierde acidez como muestra los resultados de TPD-NH₃. Al ser llevada a cabo la adsorción a pH 7.5 la RCL presenta un carácter básico lo que hace que disminuya la afinidad por los materiales Ca/SBA-15. A condiciones ácidas (pH 3.5) la RCL se encuentra protonada por lo que presenta

un carácter ácido, por lo que incrementa la afinidad por los materiales Ca/SBA-15, que presentan un carácter básico.

Bibliografía

- [1] R.P. Pogorilyi, I.V. Melnyk, Y.L. Zub, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 144, (2016), 135-142.
- [2] B Sahoo, S Kumar Sahu, P Pramanik, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 69, (2011), 95–102,
- [3] P. Urrutia, R. Arrieta, L. Alvarez, C. Cardenas, M. Mesa, L. Wilson, International Journal of Biological Macromolecules, 108, (2018), 674-686.
- [4] Q. Cai, C. Hu, N. Yang, Q. Wang, J. Wang, H. Pan, Y. Hu, C. Ruan, International Journal of Biological Macromolecules, 109, (2018), 1174-1181.
- [5] J. Zheng, W. Wei, X. Lan, Y. Zhang, Z. Wang, Analytical Biochemistry, 549, (2018), 26-28.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis, caracterización estructural y determinación de las propiedades fluorescentes de un nuevo complejo de terbio (Tb^{+3}) derivado de un ligante dialdehídico.

Rodrigo Chan-Navarro^{1*}, Perla Elizondo-Martínez^{1**}, María Concepción García-López², Rosa Martha Jiménez-Barrera³, Nancy A. Pérez¹, Ma. Guadalupe Sánchez-Anguiano¹, Luis Garza⁴.

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. Monterrey Nuevo León, México.

² CONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. Monterrey Nuevo León, México.

³ CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados, Saltillo, Coahuila.

⁴ Universidad Regiomontana, Matamoros 430, Pte, Col Centro de Monterrey, Nuevo León, México.

rodrigo.chanvrr@uanl.edu.mx *; perla.elizondomr@uanl.edu.mx**

En este trabajo de investigación, se describe la preparación de un nuevo complejo de terbio (Tb^{+3}) a través de dos rutas alternas de síntesis, en donde la *vía mecanoquímica* resultó ser más eficiente en términos de simplicidad, tiempos de reacción, costo, reproducibilidad y rendimiento químico en comparación con el método convencional. Además, la recristalización del complejo de Tb^{+3} permitió la obtención de cristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X. La evaluación preliminar de las propiedades del material como sensor molecular fluorescente hacia iones metálicos pesados previamente seleccionados reveló que el complejo presenta una adecuada sensibilidad hacia los iones de Cu^{+2} caracterizado por la disminución de la respuesta de emisión.

Introducción

Los iones metálicos pesados son conocidos por causar serios problemas ambientales y de salud en diferentes formas de vida [1]. En particular, el cobre (Cu^{+2}) y el cadmio (Cd^{+2}) son considerados metales pesados con elevada toxicidad. De hecho, el Cu^{+2} pueden causar enfermedades neurodegenerativas tales como: la enfermedad de Wilson, Menkes así como Alzheimer [2] mientras que el Cd^{+2} pueden ocasionar trastornos metabólicos, disfunción renal y cáncer [3]. Ambas especies han sido analizadas por métodos instrumentales que incluyen técnicas como la absorción atómica, voltametría de redisolución anódica, espectrometría de rayos X basada en radiación sincrotrón, espectrometría de masas acoplado inductivamente y espectrometría de emisión atómica acoplado inductivamente. No obstante, estos métodos son altamente sensibles presentan una serie de inconvenientes, incluyendo elevado costo, instrumentos sofisticados así como complejas etapas de análisis. En consecuencia, la determinación de de estos analitos, se ha enfocado en el desarrollo de metodologías sencillas y altamente sensibles. En ese sentido, los sensores moleculares fluorescentes han sido objeto de gran atención en los últimos años, ya que permiten reducir los altos costos de operación que requieren las técnicas convencionales al mismo tiempo que permiten la detección en tiempo real e *in situ* de las especies metálicas tóxicas [4]. Entre los sensores moleculares fluorescentes, los complejos metalorgánicos basados en iones lantánidos han sido ampliamente estudiados debido a la versatilidad de sus aplicaciones en áreas como la catálisis [5], el almacenamiento y separación de gases [6], el termosensado [7] así como en el sensado fluorescente [8]. En particular, los complejos basados en terbio (Tb^{+3}) y europio (Eu^{+3}) poseen propiedades optoelectrónicas únicas debido a la naturaleza de sus transiciones prohibidas originadas por los orbitales atómicos 4f, los cuales les confieren las condiciones idóneas para actuar como prometedores sensores moleculares fluorescentes para el sensado de cationes, aniones y moléculas neutras [9]. Considerando lo expuesto, en este trabajo de investigación se reporta la síntesis de un complejo metal orgánico basado en iones Tb^{+3} (Diaqua-tris (nitrato)-(2-(piridina-2,6-di-il (metileno) benzaldehído) de terbio) derivado de un ligante dialdehídico 1 (2,6-bis [2-formilfenoximetil] piridina) mediante la *vía mecanoquímica* así como el método convencional (Esquema 1). La estructura de monocristal, la estabilidad térmica y las propiedades de sensado fluorescentes también

son reportadas. Los estudio preliminares de sentido para se evaluar su potencial aplicación como sensor molecular fluorescente hacia iones metálicos de Cu^{+2} y Cd^{+2} también son reportados.

Materiales y métodos

Reactivos y equipos

Todas las sustancias químicas se adquirieron de la casa comercial Aldrich y se usaron sin previa purificación. Las temperaturas de descomposición se determinaron en un equipo Electrothermal Mel-Temp. El análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro Varian Cary 100. Los espectros UV/Vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 100 y las mediciones de emisión fluorescente se realizaron en un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS 55. Se utilizó un espectrómetro Bruker Avance DPX-400 MHz para el análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H y ^{13}C). El análisis de masas se determinó en un MALDI-TOF-MS utilizando ácido α -ciano-4-hidroxicinámico como matriz. Los espectros de masas de alta resolución se adquirieron por LC / MSD TOF en un equipo Agilent Technologies Instrument con APCI como fuente de ionización. Los valores de pH se determinaron en un rango de 1.0 a 12.0 en un microprocesador de la marca Hanna instrument. El pH de las disoluciones acuosas se ajustó agregando la cantidad necesaria de NaOH o HCl, las cuales se prepararon previo al análisis óptico.



Síntesis

2, 6-bis[2-formilphenoximetil] piridine (1)

El ligante dialdehídico **1**, se preparó de acuerdo a lo reportado previamente por nuestro grupo de investigación [10], exhibiendo un punto de fusión en un rango de 142-143 °C con una masa molecular de 348.12 uma. La molécula, se caracterizó por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .

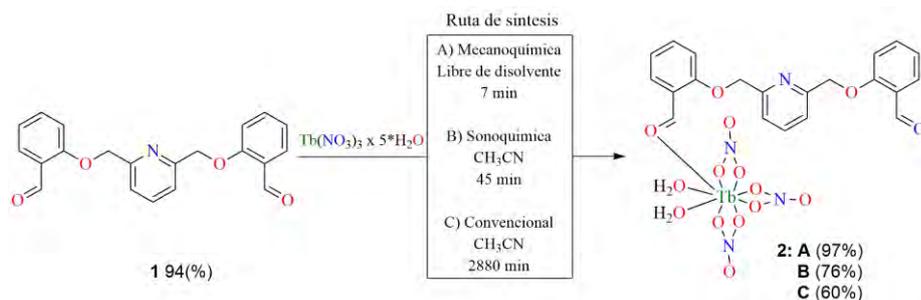
Diaqua-tris (nitrato)-(2(piridin-2,6-di-il (metileneoxi)) benzaldehído) de terbio (III) (2)

En el caso de el complejo, el material se obtuvo por dos métodos de síntesis, en donde para la ruta *vía* mecanoquímica libre de disolvente, se utilizó una mezcla del ligando **1** 0.059 g (0.17 mmol) con $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.038 g (0.087 mmol), la cual se molió y agitó vigorosamente a 4000 rpm durante 7 minutos en un mezclador digital/amalgamador usando un reactor Nylamid con un diámetro de 5 mm. Después de 7 minutos, se aisló un sólido amarillo con un rendimiento del 97% (0.16 mmol, 0.12 g), con un punto de fusión de 152.8 °C (Esquema 1). El producto resultante se recrystalizó en una mezcla de acetonitrilo-cloroformo (1:1 v/v) obteniéndose cristales amarillos de buena calidad para ser analizados por difracción de rayos X. Mientras que en el caso de la síntesis convencional bajo las mismas condiciones experimentales, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4 h. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, dando un precipitado amarillo. El cual se filtró y se lavó con hexano, obteniendo un rendimiento químico del 60% (0,10 mmol, 0,07 g) con un punto de descomposición igual a 152.8 °C (Esquema 1).

Resultados y Discusion

Síntesis

El complejo **2** se obtuvo como un sólido amarillo por medio de la síntesis mecanoquímica entre la sal de nitrato de terbio (III) con el ligante dialdehídico en cantidades estequiométricas (Esquema 1). La tabla 1 compara el tiempo, la temperatura, y el rendimiento de reacción con los resultados obtenidos por calentamiento convencional (B). El rendimiento cuantitativo para B resultó igual al 60% mientras que los mejores resultados se obtuvieron por medio de la ruta A con un rendimiento del 95% con un tiempo de reacción de 7 minutos. La síntesis mecanoquímica demostró ser una excelente alternativa con el valor ambiental más bajo (E). De hecho, los cambios más relevantes son el tiempo de reacción, el cual disminuyó por un factor en tiempo de 34 veces comparado con el método tradicional (Tabla 1).



Esquema 1. Complejo preparado por vía mecanoquímica (A) y calentamiento convencional (B).

Tabla 1 Comparación entre las diferentes rutas de síntesis de el complejo de terbio						
Ruta	Rendimiento (%)	Solvente (mL)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	^a Factor E (%)	Tiempo mejorado
A	95	-	r.t	7	0.05	34
B	60	20	82	240	0.66	-

^aE-factor = residuos totales/ producto principal

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del complejo de Tb³⁺ y su ligando **1** se obtuvieron en acetonitrilo grado espectroscópico. El análisis de los espectros de absorción reveló la presencia de una banda principal a 225 nm atribuida a la transición intraligando $\pi-\pi^*$ a través del anillo de piridina así como una banda débil a 315 nm debido a las transiciones $n-\pi^*$ prohibidas del grupo carbonilo. En el caso del complejo, los espectros de excitación y absorción son prácticamente idénticos a **1**, lo cual confirmó que la emisión proviene de las mismas transiciones electrónicas que dan lugar a la absorción, contrariamente a lo que se observa en el espectro de fluorescencia (Fig. 1a). Por otro lado la brecha energética óptica ($E_{g_{opt}}$) entre 3.31 y 3.45 permitió clasificar a las moléculas como semiconductores. Con respecto al ligante **1**, se observó una banda de emisión alrededor de 400 nm en la región UV, pero cuando el complejo se excita a 240 nm, exhibe una emisión de fluorescencia verde a 546, 572 y 658 nm debido a las transiciones prohibidas de Laporte $^5D_4 \rightarrow F_j$ del átomo de Tb³⁺ (Fig. 1b).

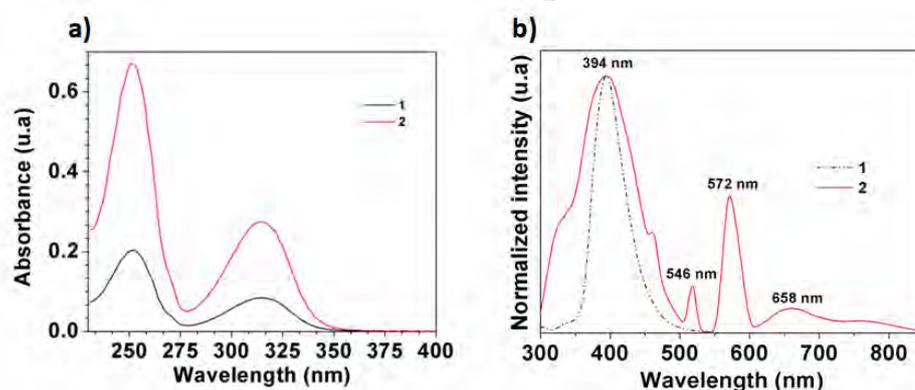


Fig 1. a) Espectros de absorción and b) espectro de emisión del ligante dialdehídico y el complejo de Tb³⁺ en acetonitrilo.

Efecto de pH

Los sensores moleculares fluorescentes suelen estar influenciados por el pH del medio durante la detección de metales pesados. Por lo tanto para encontrar un pH adecuado y observar el máximo comportamiento fluorescente del complejo de Tb³⁺ y su ligando se analizaron en un rango de diferentes

valores de pH. El análisis de fluorescencia para el ligante dialdehídico en un rango de pH de 8 a 12 reveló un aumento moderado en la intensidad de fluorescencia mientras que a valores de pH menores a 8.0, la intensidad de fluorescencia disminuyó. En el caso del complejo de terbio, un aumento en la intensidad de la fluorescencia a 487 y 496 nm es observado cuando el pH es básico (pH = 12.23) mientras que a 5.23 la emisión es ligeramente disminuida. Este comportamiento se puede atribuir al equilibrio prototrópico del complejo en soluciones acuosas de acetonitrilo.

Detección fluorescente de iones metálicos tóxicos

En un estudio preliminar sobre la detección de los metales pesados presentes en altas concentraciones, los iones de Cu^{+2} y Cd^{+2} fueron detectados utilizando el complejo como sensor molecular fluorescente. La figura 2 muestra los espectros de emisión del complejo de terbio antes y después de la adición de iones Cu^{+2} . Al agregar al complejo iones metálicos en concentraciones variables, los espectros de fluorescencia muestran una disminución en la intensidad de las emisiones a concentraciones altas (40 y 50 μM), lo que sugiere que el complejo presenta la posibilidad de formar un complejo bimolecular estable bajo estas condiciones. Un comportamiento similar fue reportado por Li *et al.* para la detección de Cu^{+2} usando isorhamenetina como un sensor molecular fluorescente [11]. Por el contrario, después de la adición de iones Cd^{+2} , los espectros de emisión del complejo de terbio no sufrieron cambios significativos en todas las concentraciones estudiadas, este comportamiento podría ser explicado en parte por los diferentes radios atómicos así como la ausencia de fenómenos de inhibición inducida por efectos de resonancia, como ha sido reportado previamente por Lin *et al.* para el caso de la detección de Cd^{+2} utilizando la 4-piperidinoquinolina como sensor de fluorescencia [12]. Estos resultados sugieren que el complejo de Tb^{+3} podría considerarse como un potencial sensor molecular de fluorescencia para la detección de iones Cu^{+2} a bajas concentraciones. A pesar de que las propiedades de detección de fluorescencia están demostradas. Los estudios actuales se centran en la selectividad y competencia del complejo de Tb^{+3} contra varios metales de transición.

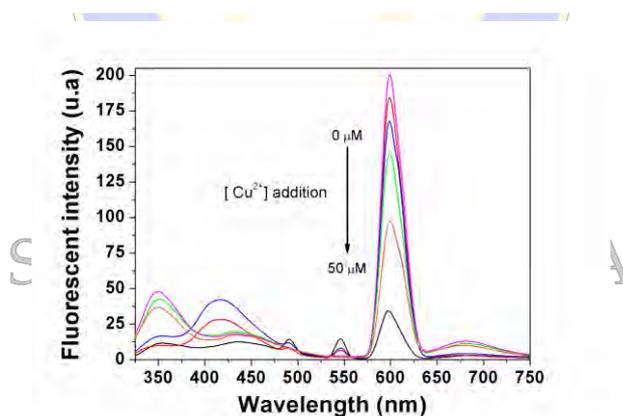


Fig. 2 Espectros de fluorescencia del complejo de Tb^{+3} (10 μM) después de la adición de iones Cu^{2+} (-0, -10, -20, -30, -40, and -50 μM) en $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (9:1 v/v) a un pH = 7.32. La excitación se realizó a 240 nm.

Conclusiones

En resumen, en este trabajo de investigación se reporta la síntesis por mecanoquímica del complejo de Tb^{+3} con un número de coordinación de 9 con rendimientos químicos cuantitativos y un corto tiempo de reacción. El complejo Tb^{+3} mostró una intensidad de fluorescencia moderada ($\Phi_F < 4.32\%$), que se atribuye principalmente a la transferencia parcial de energía desde el ligando a los orbitales atómicos del átomo de terbio. Además, el análisis del efecto del pH en el complejo y su ligando reveló que la intensidad fluorescente aumenta en condiciones alcalinas. En un estudio preliminar sobre dos metales pesados seleccionados, el complejo Tb^{+3} mostró una buena sensibilidad hacia los iones Cu^{+2} a las concentraciones más bajas con una notoria disminución en la respuesta de emisión.

Referencias

- [1] Isobe N, Chen X, Kim U, Kimura S, Wada M, Saito T, Isogai A. J Hazard Mater 2013; 260: 195-201; [2] Vulpe C, Levinson B, Whiteny S, Packman S, Gitschier J. Nat Genet 1993; 3: 7-13; [3] Huang P, Li S, Gao N. Analyst 2015; 140:7313-7321; [4] Chen Z, Liu Y, Wang Y. Anal Chem 2013; 85: 4431-4438; [5] a) Shibasaki M and Yoshikawa N. Chem Rev 2002; 102: 2187-2210; [6] Dincă M, Yu AF, Long JR. J Am Chem Soc 2006; 128: 8904-8913; [7] Miyata K, Konno Y, Nakanishi T, Kobayashi A, Kato M, Fushima K, Hasegawa Y. Angew Chem Int Ed 2013; 52: 6413-6416; [8] Wong KL, Law GL, Yang YY, Wong WT. Adv Mater 2006; 18: 1051-1054; [9] a) Wong W-K, Zhu X, Wong W-Y. Coord Chem Rev 2007; 521: 2386-99; [10] Rodríguez De Luna SL, Garza LA, Bernés S, Elizondo P, Nájera B, Pérez N. Polyhedron 2010; 29: 2048-2052; [11] Shilong Y, Weina J, Fengyi Z, Li X, Yuanyuan X, Buhong G, Haijun S, Liting D, Ying T, Fuliang C. Sens. Actuator B-Chem. 2016; 236: 386-391; [12] Quing L, Guo-Ping L, Dong-Jian Z, Lin X, Hua J. Chin. Chem. Lett. 2013; 236: 479-4282.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Desulfuración Oxidativa de Diesel Modelo en un Sistema de Reacción Bifásica con Fe/Ti-MCM-41

Ulises Arellano Sánchez^{1*}, Julio Cesar Méndez Medina¹, Maximiliano Asomoza Palacios¹, Dolores Silvia Solís Mendiola¹, Jin An Wang², LiFang Chen².

*E-mail: lukas261100@hotmail.com, julioCMM.quimica@hotmail.com

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México, México.

² ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional, s/n, Col. Zacatenco, 07738, Ciudad de México, México

Resumen

Se sintetizaron catalizadores soportados de hierro al 5, 15 y 25% p/p sobre MCM-41 modificada con 1% de Ti. El soporte mesoporoso se sintetizó por el método de solución diluida a partir de alcóxidos de silicio y titanio usando una concentración baja de tensoactivo. El hierro se incorporó por impregnación incipiente, utilizando soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y finalmente se calcinaron a 550 °C. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por fisiorción N_2 , difracción de rayos X y temperatura de desorción programada de NH_3 . Los resultados muestran que los catalizadores están principalmente formados de SiO_2 en su forma cristalina hexagonal con una pequeña señal de fase anatasa, los iones Fe^{3+} son altamente dispersados sobre la superficie. La actividad catalítica se incrementa al incrementar el contenido de Fe.

Palabras clave: MCM-41, hierro, titanio, desulfuración oxidativa.

Introducción

Los hidrocarburos líquidos siguen siendo la principal fuente de energía para mover motores, sin embargo, los niveles de azufre presente en gasolina y diesel son suficientes para producir contaminación y reducir la vida útil de los motores [1]. El método de desulfuración oxidativa (ODS) es capaz de eliminar el exceso de compuestos azufrados, este método ha sido reportado utilizando diferentes catalizadores y fases activas, destacando el uso de metales de transición como el Ti, Mo, Fe, V, W, Re, Ru [1]. En la búsqueda de nuevos soportes catalíticos la atención se ha enfocado en materiales mesoporosos de la familia MCM-41 por poseer áreas superficiales altas (800-1400 m^2/g) y poros de diámetro entre 20 y 100 Å, este soporte es inerte químicamente, lo que limita su aplicación, por lo que se han hecho esfuerzos para incorporar en su estructura Al, Ti, Zr, B, V; para generar propiedades ácidas o de óxido-reducción [2]. La funcionalización (sitios activos) de estos materiales se genera por la incorporación o impregnación de heteroátomos en la estructura porosa [3], permitiendo la obtención de catalizadores activos para la oxidación de moléculas voluminosas [4]. Este trabajo se centra en la preparación de materiales de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ modificada con Ti para la desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno (DBT) presente en el diesel, evaluando el efecto del contenido de Fe^{3+} .

Sección experimental

La reacción de oxidación se realizó vertiendo 100 mL de n-hexadecano con 300 ppm de DBT en un matraz de tres bocas; se adicionó 0.1 g de catalizador, la solución se mantuvo con agitación y a reflujo. Se preparó el agente oxidante (ácido peracético) a base H_2O_2 (30% en peso) /ácido acético glacial a una relación molar de 1.5 mol. Este agente se añadió al matraz de reacción mediante adiciones sucesivas, cuando el sistema alcanza la temperatura de 60 °C, las adiciones se hicieron a 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, adicionando 2 mL al inicio y posteriormente 1 mL. La reacción se mantuvo durante 60 min en agitación a presión atmosférica, el muestreo se realizó cada 5 min durante los primeros 30 min y después cada 10 min; se determinó la absorbancia por espectrofotometría UV.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los difractogramas a ángulo bajo y amplio de los catalizadores Fe/TiM X. En figura

1a, se observan cuatro picos que corresponden a la mesoestructura hexagonal típica del MCM-41. En todos los difractogramas a 2.2° en 2θ se observa un pico intenso asignado al plano 100, este sufre un desplazamiento con el contenido Ti esto se atribuye a la pérdida del ordenamiento por inclusión del Ti en la estructura. Los tres picos adicionales de orden superior corresponden a los planos de difracción 110, 200 y 210 respectivamente. Las intensidades de los picos disminuyen con el contenido de hierro, lo cual se puede atribuir a la incorporación del hierro en la estructura. Los difractogramas de ángulo amplio (figura 1b) no presentan los picos característicos óxido de hierro, lo que indica que el óxido de hierro se encuentra en forma de microcristales dispersos sobre el soporte. El pico observado a 25.2° en 2θ se atribuye a la fase cristalina anatasa, este disminuye al aumentar el contenido del Fe.

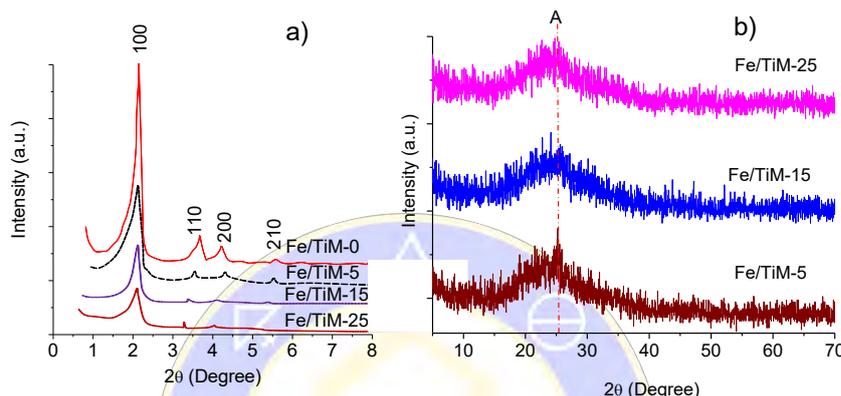


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores Fe/TiM X.

La Figura 2. muestra las isothermas de adsorción/desorción y distribución de poros de los catalizadores Fe/TiM X, se observa que las isothermas son de tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos. Presentan ciclos angostos de histéresis la cual es del tipo H1 que es característica de materiales que tienen distribuciones de poros muy estrecha. Esto se corrobora con las distribuciones de diámetro de poro, que es monomodal, lo que indica una elevada homogeneidad en el tamaño de los poros

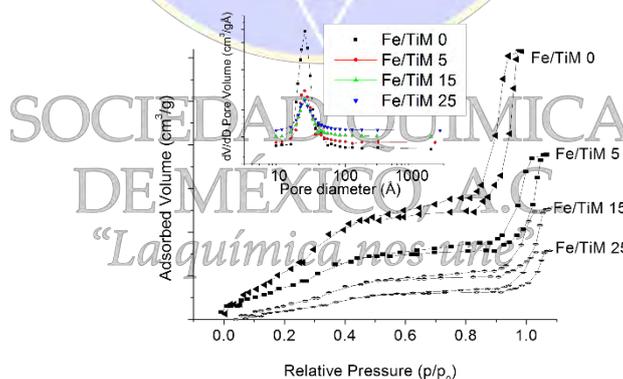


Figura 2. Isothermas de adsorción/desorción y distribución de poros de los catalizadores Fe/TiM X.

La Tabla 1 muestra el resumen de los parámetros texturales, el área específica y volumen de poro disminuyen conforme aumentan el contenido del Fe manteniéndose constante el diámetro de poro, estas características se pueden atribuir a la incorporación del Fe en los materiales sintetizados.

La Figura 3 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Fe/TiM X, se observan 2 picos, uno en el intervalo de 115 a 137°C , atribuido a las especies de Fe^{3+} encontradas en superficie. El incremento del contenido de hierro conduce al aumento en la intensidad del pico y a un desplazamiento a menores temperaturas. Los picos encontrados a 483°C se atribuyen a la reducción de especies de Fe^{3+} que se encuentran en la red.

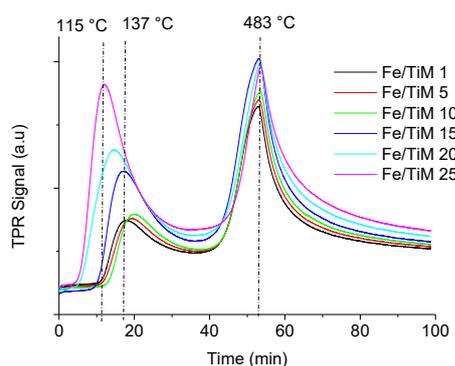


Figura 3. Perfiles de TPR de los catalizadores Fe/TiM X.

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación catalítica, se observa que al incrementa el Fe^{3+} se incrementa la actividad esto se atribuye a que el catalizador gana especies activas capaces de coordinar el agente oxidante. Estos resultados se atribuyen a la velocidad de producción de especies de oxígeno activo que se promueven con el aumento del contenido favoreciendo la oxidación del DBT, por lo cual la tecnología de ODS puede ser superior a la HDS debido a que no requiere condiciones de reacción drásticas ya que se realiza a temperatura baja, presión atmosférica sin consumo de H_2 .

Tabla 1. Propiedades texturales y porcentaje de oxidación total de los catalizadores Fe/TiM X.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro promedio (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Oxidación total (%)
Fe/TiM0	870	0.61	24	3
Fe/TiM5	640	0.45	22.1	27
Fe/TiM15	494	0.35	22.1	52
Fe/TiM25	244	0.17	21.6	90

Conclusiones

Se logró funcionalizar el MCM-41 al incorporarle Ti, proporcionándole acidez. El exceso Ti se halla en forma TiO_2 que aunado al contenido de Fe^{3+} le aportan al catalizador propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas idóneas para la desulfuración oxidativa, la promoción de este proceso se puede atribuir al contenido de Fe^{3+} y acidez del soporte. La reactividad de los catalizadores se asigna a su capacidad para coordinar el ácido peracético formando oxígeno reactivo capaz de atacar el azufre del DBT, esto es debido a que Fe^{3+} posee una alta afinidad por el oxidante y Ti-MCM-41 por el DBT. Comparando los resultados obtenidos con los bibliográficos podemos decir que la alta eficiencia en la oxidación de DBT es debido a la acidez del Ti-MCM-41 y al carácter hidrofóbico/hidrofílico haciéndolo capaz de interactuar con el DBT disuelto en el hexadecano, agente oxidante y solvente.

Bibliografía

- [1] A. Chica, A. Corma, M. E. Dómine, Journal of Catalysis 242, 299 (2006)
- [2] W. Trakarnpruk, K. Rujiraworawut, Fuel Processing Technology 90, 411 (2009)
- [3] A. Sayari, V. R. Karra, Material Research Society Symposium Proceedings 371, 81 (1995)
- [4] S. G. E. Casuscelli, A. Cánepa, A. Heredia, C. Poncio, Catalysis Today 133,678 (2008)

Comparación De Los Recubrimientos De Fosfato De Zinc Sobre Acero Al Carbono Utilizando Una Celda Termostatizada Y Un Sistema Móvil

¹M. en C. Jesús Eliseo Reyes Astivia, ²Dr. Jaime Vite Torres, ³Dr. Gonzalo Martínez Barrera, ⁴Dr. Carlos Barrera Díaz

¹ Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P.50180, México; astivia2000@hotmail.com

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, C.P. 52750. La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México;

³ Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

⁴ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, Campus El Rosedal. Autopista Ixtlahuaca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200. Estado de México

Resumen

Los recubrimientos primarios o inertes ayudan a prevenir la corrosión y como base para recubrimientos o pintados posteriores, en este trabajo se utilizó una celda termostatizada y un dispositivo móvil (patentado en el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, IMPI) este último permitirá realizar la fosfatación en campo de piezas de acero al carbono.

Se realizó una limpieza mecánica y química sobre el sustrato, posteriormente se hizo el fosfatado superficial utilizando los dos métodos, encontrando las condiciones ideales para obtener los mejores resultados, finalmente se realizó MEB y DRX a ambos recubrimientos, concluyendo que los resultados y la metodología aplicada del dispositivo móvil nos da la confiabilidad de que éste se puede utilizar en campo.

Introducción

Los daños causados por herrumbre a nivel mundial causan altos costos y pérdidas humanas ya que se calcula que en cada segundo se disuelven 5 toneladas de acero, de unos cuantos nanómetros o picómetros invisibles en cada pieza, multiplicados por la cantidad de acero que existe en el mundo, constituye una cantidad importante.

El objetivo de este trabajo es utilizar la técnica de un dispositivo móvil para realizar recubrimiento de fosfatado superficial en el lugar donde se encuentran los elementos que necesitan protección para evitar la corrosión y de esta manera reducir el tiempo de desmontaje y traslado de piezas metálicas a un lugar específico.

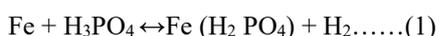
Metodología

Se visitaron a 3 de los depósitos de desechos de acero metálicos que se encuentran al intemperie ubicados en el Estado de México, se recolectaron 10 muestras de cada uno de ellos, se prepararon para su análisis, posteriormente se hizo una limpieza superficial.

Tabla 1 Componentes para la solución fosfatante de zinc

Componente	Cantidad g/l
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	40
Carbonato de Zinc (ZnCO ₃)	20
Fluoruro de sodio (NaF)	0.2
Nitroguanidina (CH ₄ N ₄ O ₂)	2

Mecanismos de reacción del Ácido fosfórico sobre la superficie de hierro



Se produce un fosfato ferroso o primario soluble y se libera hidrogeno. Ocurre un agotamiento local de ácido fosfórico en la interface metal/solución. Cuando los fosfatos primarios de hierro, zinc o manganeso se disocian en la solución acuosa, toman lugar las siguientes reacciones:

Fase 1: en dónde Me=Zn, Mn o Fe	$3Me (H_2 PO_4) \leftrightarrow Me_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \dots \dots \dots (2)$
Fase 2	$Fe + 2H_3PO_4 \leftrightarrow Fe (H_2PO_4)_2 + H_2 \uparrow \dots \dots \dots (3)$
Fase 3	$Fe (H_2 PO_4)_2 \leftrightarrow FeHPO_4 + H_3PO_4 \dots \dots \dots (4)$
La reacción general es	$3Me (H_2PO_4)_2 + Fe \leftrightarrow Me_3(PO_4)_2 + FeHPO_4 + 3H_3PO_4 + H_2 \uparrow$

La neutralización del ácido fosfórico mediante la reacción (1) altera la dirección del equilibrio, las ecuaciones (2), (3) y (4) tiene la tendencia de producir fosfatos que se muestran hacia la derecha de las reacciones químicas y provoca la deposición de fosfatos secundarios y de fosfatos terciarios insolubles sobre la superficie.

$Zn_2(Fe \text{ o } Mn)(PO_4) \cdot 4H_2O$ (Fosfopilita)	$Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopcita)
--	------------------------------	--------------------------------------

Sistema de recubrimiento de fosfatación superficial utilizando una celda termostatazada

El sistema de fosfatación utilizando una celda termostatazada consiste en realizar un recubrimiento superficial con una solución que contiene fosfatos de zinc a una temperatura, la cual es controlada con el agua que circula dentro de la doble camisa de la celda.

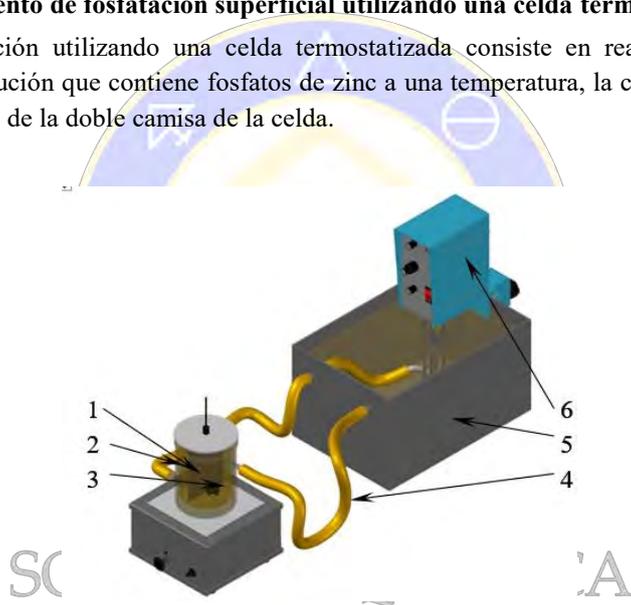
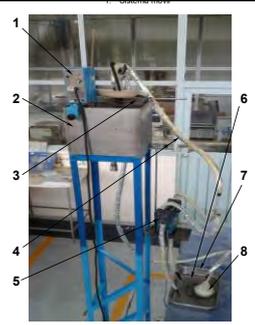
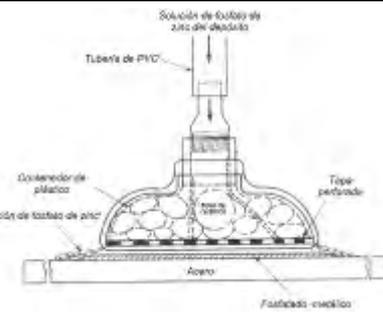


Figura 1 Sistema termostatazado

La celda de inmersión termostatazada (2) tiene la finalidad de depositar un recubrimiento primario en toda la superficie del acero al carbono (1) inmersa en la solución fosfatante (3), con temperatura igual a la del agua que pasa a través del tubo latex (4) que está conectada a la tina que contiene agua (5) a temperaturas constantes de 20, 30, ..., 80°C, con ayuda de un circulator de temperatura (6).

Proceso de recubrimiento Mediante un sistema móvil

En la figura 2 se presenta el sistema móvil el cual consta de dos partes que son la estructura y el dispositivo móvil en las partes y los componentes del sistema hay un contenedor 2 de agua con una temperatura constante haciendo uso de una circulator de temperatura 1, dentro de la tina se tiene la solución fosfatante depositada en un vaso de precipitados 3 y este a su vez está conectado con el dispositivo móvil por medio de mangueras 4 las cuales llevan la solución fosfatante al dispositivo móvil 8 siendo distribuido en toda la superficie del sustrato 6, la solución es recolectada en una charola 7 para posteriormente llevarla nuevamente al vaso de precipitados, este proceso se hace con ayuda de una bomba de diafragma 5.

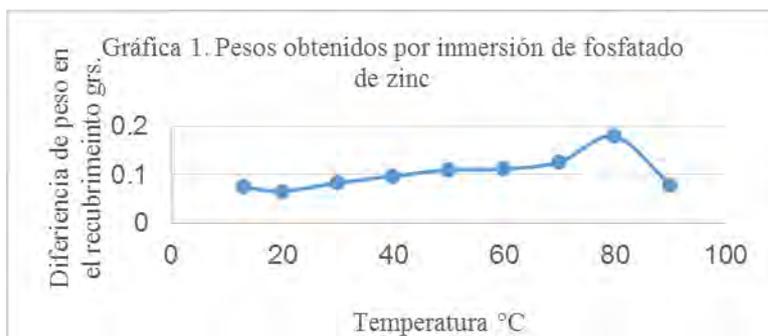
 <p>b) Sistema de recubrimiento de fosfatado utilizando un dispositivo móvil</p>		<ol style="list-style-type: none"> 1. Circulador de temperatura constante. 2. Contenedor de acero inoxidable. 3. Vaso de precipitados. 4. Mangueras de presión baja aisladas térmicamente con fibra de vidrio. 5. Bomba de diafragma. 6. Substrato. 7. Charola de acero inoxidable. 8. Dispositivo móvil (nylamid).
<p>Figura 2. Diagrama del sistema móvil</p>	<p>Figura 3. Dispositivo móvil</p>	

En la figura 3, se muestra el diagrama del dispositivo móvil, el cual consiste de un cuerpo principal que forma una cámara interior semiesférica, y que está construido totalmente de nylon. El dispositivo tiene tuercas hexagonales que permiten unir el dispositivo con el ducto flexible aislado térmicamente. En la parte superior del cuerpo del dispositivo, se encuentra un conector que lleva la solución recubridora desde la salida del ducto hasta el cuerpo del dispositivo, este conector, tiene una salida inferior perforada de forma esférica que permite dispersar la solución sobre la superficie a tratar. En el interior de la cámara y colocadas encima de una placa circular perforada se encuentran unas esferas de material cerámico que sirven para ayudar a la distribución de la solución dentro del cuerpo del dispositivo, de modo que pueda ser esparcida a lo largo de toda la placa circular perforada. Alrededor de la placa circular perforada, se encuentra una tuerca circular que permite acceder al interior de la cámara del dispositivo en caso de que se requiera limpieza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Resultados del proceso de fosfatado utilizando la celda termostatzada.

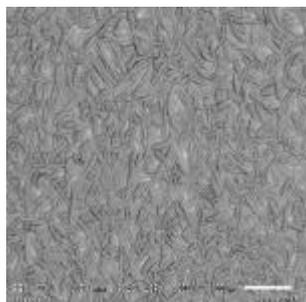
Con el incremento de la temperatura de 13, 20, 30, ... 80°C en los depósitos se observó que los recubrimientos superficiales fueron aumentando el peso de la placa debido al área recubierta, a temperatura de 90° C, la solución entro a un proceso de ebullición lo cual ya no permitió realizar el recubrimiento en toda superficie ya que las burbujas impiden que continúe el procesos de formación de cristales, por tal motivo el metal comienza a corroerse. En este caso la temperatura óptima de recubrimiento en toda la superficie del substrato nos indica que fue de 80°C.



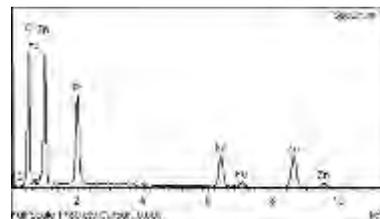
En la gráfica 1 se muestra el aumento del peso de las placas recubiertas a diferentes temperaturas utilizando la celda termostatzada.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

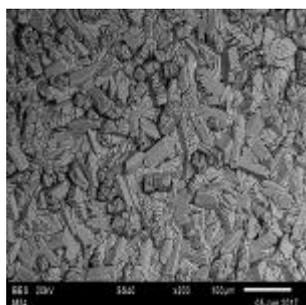
Los análisis de MEB se efectuaron en la placa a 40 °C (Grafica 2), de los recubrimientos obtenidos con el dispositivo móvil, se observó que el fosfatado no cubre toda la superficie expuesta, como lo podemos ver en la fotomicrografía donde se elevó la temperatura a 80°C (Grafica 3), las imágenes se obtuvieron a x200.



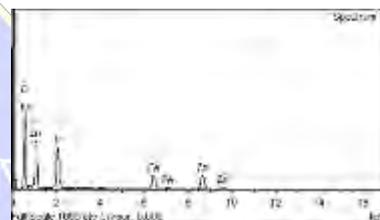
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.79	7.91
O K	41.79	65.50
P K	11.54	9.35
Fe K	12.12	5.44
Zn K	30.76	11.80
Totals	100.00	



Grafica 2. Fosfatado de acero al carbono a temperatura de 40°C



Element	Weight%	Atomic%
O K	47.48	73.98
P K	12.31	9.91
Fe K	12.00	5.36
Zn K	28.20	10.75
Totals	100.00	



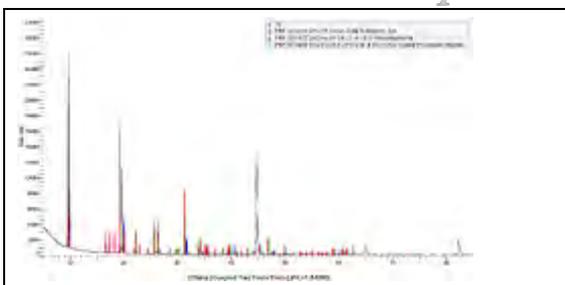
Grafica 3. Fosfatado de acero al carbono a temperatura de 80°C

Como se puede observar el contenido del recubrimiento de fosfatado aumento con respecto a la temperatura, la superficie fue recubriéndose hasta quedar completamente cubierta.

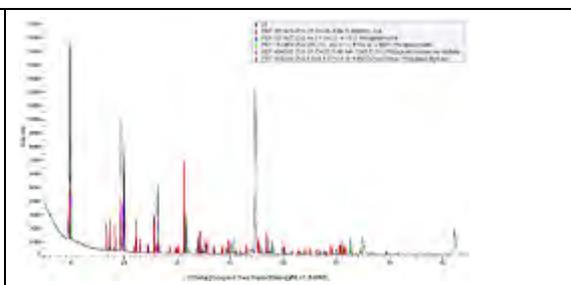
El espesor de capa obtenido a temperatura de 80 °C es de 15,1 µm, usando la metodología de la celda termostatzada.

Microscopia de rayos X

Los análisis de rayos X, muestran los difractogramas de los recubrimientos de fosfatado sobre acero al carbono utilizando la celda termostatzada a 40° y 80°C.



Grafica4. DRX de fosfatado por inmersión a 40°C

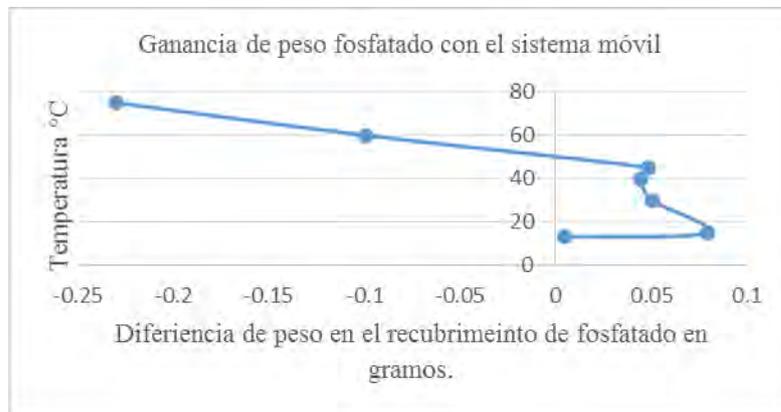


Grafica 5. DRX de fosfatado por inmersión a 80°C

En los difractogramas elaborados (DRX- D8 discover bruker), a los recubrimientos de fosfatados a 40° y 80°C se encontró que son principalmente de Hopeite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ y phosphophyllite $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

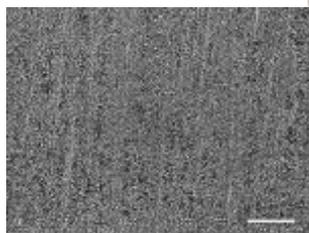
2. Resultados de los depósitos de fosfatados utilizando el dispositivo móvil

En la gráfica 6 se muestra el peso de las placas recubiertas a diferentes temperaturas, se observó que los recubrimientos superficiales aumentaron el peso, a temperatura de 50° C, el metal comienza a corroerse. En este caso la temperatura óptima de recubrimiento en toda la superficie del sustrato nos indica que fue de 40°C, a diferencia del proceso de inmersión, que tuvo mayor temperatura para cumplir con un recubrimiento óptimo.



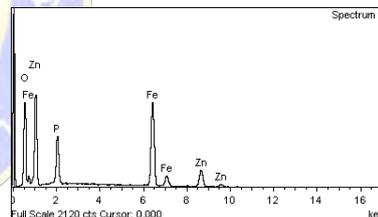
Gráfica 6. Pesos obtenidos por inmersión de fosfatado de zinc

Se realizó estudios de MEB a los recubrimientos a 40°C ya que fue la temperatura ideal donde se observó que el recubrimiento es en toda la superficie teniendo una morfología diferente al recubrimientos por el método de inmersión a la misma temperatura, figura 4.



Element	Weight%	Atomic%
O K	30.96	59.68
P K	8.63	8.59
Fe K	40.16	22.18
Zn K	20.25	9.55

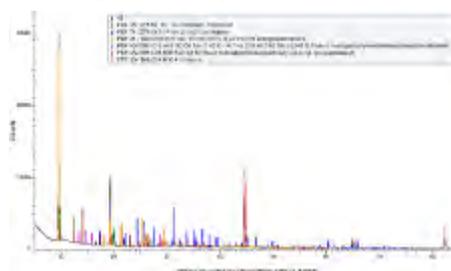
Totals 100.00



Gráfica 7. Fosfatado de acero al carbono a temperatura de 40°C

Microscopia de rayos X

Se realizó el análisis de rayos X a los recubrimientos obtenidos de fosfatado sobre acero al carbono utilizando el dispositivo móvil a temperatura de 40°C, que fue la temperatura ideal donde hubo un óptimo recubrimiento en toda la superficie, el espesor de capa obtenido fue de 3.6 µm.



Gráfica 8. DRX de fosfatado utilizando el dispositivo móvil a 40°C

CONCLUSIÓN

La metodología utilizada para los recubrimientos superficiales metálicos haciendo uso del dispositivo móvil nos permite realizar trabajos en campo sin necesidad de la desinstalación de los componentes de acero al carbón que se encuentran en deterioro, de esta manera los costos de mantenimiento son reducidos ya que

se evita la desinstalación y transportación de estos componentes a un lugar específico donde se tenga que realizar el recubrimiento.

Las características de los recubrimientos primarios por los métodos de inmersión y rociado nos dieron mecanismos de reacción guals y espesores de capas de 15.1 μm y 3.6 μm respectivamente lo que el método del sistema móvil nos permite hacer el recubrimiento con una capa más delgada y a menor temperatura ya que en este caso hay contacto con el oxígeno logrando de esta manera mejores características superficiales que por el método de inmersión.

Bibliografía

N. Rezaee, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, *Surface & Coatings Technology*, 236 (2013) 361–367

M.R. Dayyari, A. Amadeh, S. Sadreddini, *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 956-958

Juan Zuo, Fen Guo, Junqiu Zhu, Ajjiao Chen, Yanling Hu, Changjian Lin, Chunhai Jiang, *Applied Surface Science* 359 (2015) 166–171

Arun Kumar, S.K. Bhola, Jyotsna Dutta Majumdar, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3693–3699

M.Bryant A.Neville, *Orthopaedics and Trauma*, Volume 30, Issue 3, June 2016, Pages 176-191.

Xinjiang Lin, Xijin Xu, Xiang Zeng, Long Xu, Zhijun Zeng, Xia Huo, *Environmental Pollution*, Volume 220, Part A, January 2017, Pages 354-363.

Md Khadem Ali, Richard Y. Kim, Rafia Karim, Jemma R. mayall, Kristy L. Martin, Ali Shahandeh, Firouz Abbasian, Malcolm R. Starkey, Veronique Loustaud-Ratti, Daniel Johnstone, Elizabeth A. Milward, Philip M. Hansbro, Jay C. Horvat, *International Journal of Biochemistry and Cell Biology* 88 (2017) 181–195.

Vite Torres J. Dispositivo móvil termostatzado para recubrir con fosfato de cromo al aluminio. Patente Mexicana No. 245904, junio 2007.

J.P. Popic, B.V. Jegdic, J.B. Bajat, Đ. Veljovic, S.I. Stevanovic, V.B. Misković-Stankovic, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10855–10862

A NIKU-LARI, *Advances in Surface Treatments: Technology — Applications — Effects*, Ed.Pergamon press, Vol, 5, Diciembre 1986

Josep Ramón Ballester, Ma Elisa Ballester, María Luisa Calatayud, Jose Vicente Sabater, Elvira Trilles, *Química 2o Bachillerato*, publicadisa, 2011, pag. 209.

Dispositivo móvil termostatzado para recubrir con una aleación fosfatada de Zn-Mn Acero al Carbono. Jaime Vite Torres. Patente mexicana, No. 268538, Julio 2009

“La química nos une”

Síntesis verde de Cu-MOF-74 y su uso catalítico para la generación de vainillina

J. Gabriel Flores,^{1,6} Elí Sánchez-González,² Aída Gutiérrez-Alejandre,³ Julia Aguilar-Pliego,^{1,2} Ana Martínez,⁴ Tamara Jurado-Vázquez,² Enrique Lima,^{1,2} **Eduardo González-Zamora**,⁵ Mayra A. Sánchez-Serratos,⁵ Manuel Díaz-García,⁶ Manuel Sánchez-Sánchez⁶ Ilich A. Ibarra²

¹ UAM-Azcapotzalco, San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

² Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510 Ciudad de México, México.

³ UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Coyoacán, C. P. 04510, Ciudad de México, México.

⁴ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, CU, Del. Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.

⁵ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, Ciudad de México, México.

⁶ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, C/Marie Curie, 2 28049 Madrid, España.

egz@xanum.uam.mx

Resumen

Se realizó, por vez primera, una síntesis verde del material Cu-MOF-74: en metanol y a temperatura ambiente. Se realizó la caracterización completa del material mostrando su pureza y su naturaleza nanocrystalina. Se realizó la activación completa del material (150 °C durante 1 h a 10⁻³ bar) para acceder a los sitios metálicos insaturados de Cu, lo cual fue corroborado mediante espectroscopía DRIFT *in situ*. El acceso a estos sitios metálicos de Cu fue probado para la transformación catalítica del ácido *trans*-ferúlico a vainillina (rendimiento de 74% y selectividad de 97%). Se postuló también un mecanismo de reacción catalítico con base en cálculos computacionales. Este trabajo fue publicado a inicios del presente año [*Dalton Trans.* **2018**, *47*,

4639. DOI: 10.1039/c7dt04701k]

Introducción

En las últimas décadas ha existido un especial interés en el desarrollo de metodologías limpias y sustentables en diferentes áreas de investigación: catálisis, síntesis orgánica y farmacología, por mencionar solo algunas de ellas. En el caso de la síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés: *metal-organic frameworks*), este enfoque ha tenido un progreso significativamente menor. Las MOFs tienen un gran potencial para diversas aplicaciones amigables con el medio ambiente; sin embargo, la falta de un enfoque verde en su síntesis compromete su acreditación como “material verde”. Además, si se pretende una aplicación industrial de las MOFs, su producción debe ser escalable y a un costo relativamente bajo para obtener productos de alta pureza y rendimientos altos.

Hasta la fecha, la metodología de síntesis de MOFs más común está basada en el método solvotermal (con largos tiempos de reacción) y utilizando la mayoría del tiempo disolventes orgánicos cancerígenos y dañinos al medio ambiente. El más utilizado es la dimetilformamida (DMF). Este disolvente es altamente contaminante, mutagénico y tóxico.¹ La DMF se descompone cuando es calentada a altas temperaturas por largos periodos de tiempo (como en el método solvotermal) y por lo tanto no puede reutilizarse.² La síntesis a temperatura ambiente es sin duda la mejor alternativa, y ya existen en la literatura varios ejemplos de

¹ R. P. Pohanish, *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, William Andrew Publishing, 5th edn, 2008.

² M. A. Grella, V. T. Amorebieta and A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 38.

MOFs sintetizadas con esta estrategia ‘verde’.³ Nuestro grupo de investigación ha utilizado esta técnica en la síntesis de MOFs, particularmente para la familia M–MOF-74 (M = Mn(II), Co(II), Ni(II), etc.).⁴ M(DHTP)2, M–MOF-74 ó CPO-27M es uno de los materiales más estudiados debido a sus diversas aplicaciones: captura de gases⁵, separación de gases⁶ y catálisis heterogénea.⁷ En el caso particular de la conversión del ácido *trans*-ferúlico a vainillina, este material no ha sido utilizado. La generación de vainillina tiene una importancia particular al ser una de las sustancias saborizantes más apreciadas en todo el mundo y utilizada en diferentes industrias. Si bien la vainillina es extraída de fuentes naturales (*Vanilla planifolia*), el 99% de su producción actual se realiza mediante la hidrólisis de la lignina, proceso que involucra el uso de disolventes tóxicos y oxidantes fuertes que eventualmente son dañinos también con el medio ambiente.

En el presente trabajo se reporta por primera vez la síntesis verde de Cu-MOF-74 con metanol como único disolvente y a temperatura ambiente, además de su utilización en la oxidación del ácido *trans*-ferúlico a vainillina.

Método experimental

Para la síntesis de Cu-MOF-74 se utilizó una solución del ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHTP, 0.20 g, 1.0 mmol) en MeOH (6.67 g, 208 mmol), y fue agregada gota a gota a una disolución de Cu(OAc)2·H2O (0.40 g, 2.0 mmol) en MeOH (3.33 g, 104 mmol) durante 10 minutos en agitación constante a temperatura ambiente. Se formó un precipitado conteniendo CuMOF-74 en una sola fase cristalina. La agitación continuó durante 20h, a temperatura ambiente. El sólido fue recuperado por centrifugación y lavado con 10 mL de MeOH 5 veces. El sólido cristalino permaneció sumergido en 10 mL de MeOH por 6 días, tiempo durante el cual se cambió el MeOH en 3 ocasiones. Para la caracterización del material se realizaron experimentos de PXRD, SEM, TGA, cromatografía de gases, isotermas de adsorción de N₂ y espectroscopía DRIFT.

Para el protocolo catalítico 0.05 g (6 mol%) del catalizador activado (Cu-MOF-74: 150 °C por una hora a 10⁻³ bar) suspendido en EtOH (10 ml), fue mezclado con 5ml de H₂O₂ (50 wt% en H₂O), 0.25 ml de acetonitrilo y 0.50 g (2.57 × 10⁻³ mol) de ácido *trans*-ferúlico (disuelto en 20 ml de EtOH) bajo agitación constante. 20 ml más de EtOH fueron añadidos a la mezcla de reacción y se calentó a reflujo durante 4 h. Al finalizar la reacción, el catalizador fue recuperado por filtración. El filtrado fue extraído con acetato de etilo y lavado con una solución saturada de NH₄Cl. Las fases orgánicas fueron secadas con Na₂SO₄ anhidro, filtradas y concentradas al vacío. Finalmente, el producto fue purificado mediante cromatografía de columna (AcOEt-hexano 5:95). Los cálculos asociados a la optimización de la geometría se llevaron a cabo utilizando Gaussian 09.13. La geometría del modelo fue completamente optimizada al nivel B3LYP/LANL2DZ.

Resultados

“La química nos une”

³ (a) H. Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 4290; (b) J. Chen, K. Shen and Y. Li, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 3165; (c) G. Majano and J. Pérez-Ramírez, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1052; (d) A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Loebbecke and S. Kaskel, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 971

⁴ (a) M. Díaz-García, A. Mayoral, I. Díaz and M. Sánchez-Sánchez, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 2479; (b) M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude and I. Díaz, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1500; (c) N. Getachew, Y. Chebude, I. Díaz and M. Sánchez-Sánchez, *J. Porous Mater.*, 2014, **21**, 769; (d) M. Sanchez-Sanchez, I. de Asua, D. Ruano and K. Diaz, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 4498; (e) K. Guesh, C. A. D. Caiuby, A. Mayoral, M. Díaz-García, I. Díaz and M. Sanchez-Sanchez, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 1806.

⁵ G. Orcajo, G. Calleja, J. A. Botas, L. Wojtas, M. H. Alkordi and M. Sánchez-Sánchez, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 739.

⁶ J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez and M. G. Orcajo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 10834.

⁷ P. Leo, G. Orcajo, D. Briones, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez and F. Martínez, *Nanomaterials*, 2017, **7**, 149.

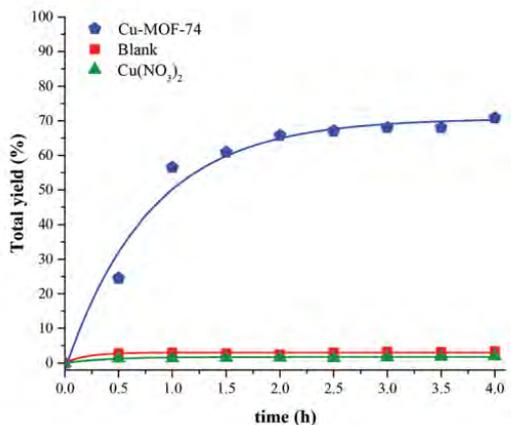


Figura 1. Rendimiento total de la vanillina obtenida con el catalizador Cu-MOF-74 en función del tiempo.

La pureza y la naturaleza nanocrystalina del Cu-MOF-74 sintetizado fueron comprobadas mediante los experimentos de caracterización antes mencionados. Además, se comprobó la disponibilidad de los sitios activos, necesarios para la catálisis, así como la preservación de la estructura cristalina después de la activación del material.

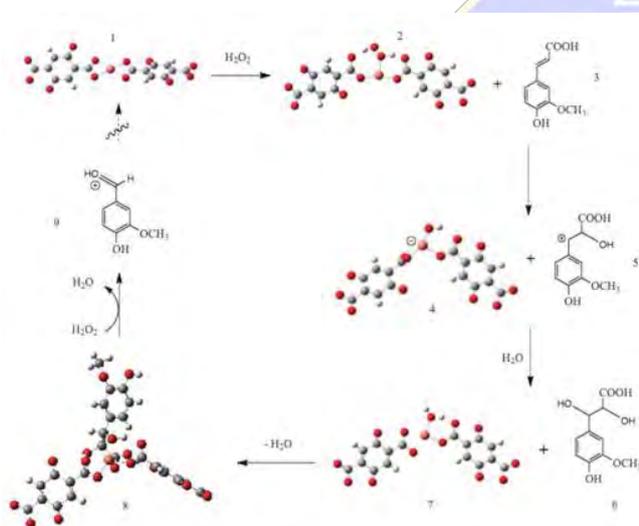
Para la catálisis, la selección del ácido *trans*-ferúlico está basada en estudios previos. La Figura 1 muestra la cinética del rendimiento total de la vanillina obtenida con el catalizador Cu-MOF-74, en la ausencia de catalizador y con Cu(NO₃)₂ como control. Cuando la reacción catalítica terminó se logró un rendimiento del 71% y un 97% de selectividad. Lamentablemente, al finalizar la

catálisis la estructura del material no se conserva, se comprobó la presencia de oxalato de cobre.

En el esquema 1 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la transformación catalítica, las estructuras mostradas fueron optimizadas.

Conclusiones

Se logró por primera vez una síntesis verde del material Cu-MOF-74 con metanol con único solvente a temperatura ambiente y su utilización para la síntesis de vanillina. Actualmente, nuestro grupo de investigación está trabajando en la búsqueda de bases orgánicas más suaves que permitan preservar la estructura del catalizador.



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto (via optimización de geometrías) de la oxidación del ácido *trans*-ferúlico a vanillina.

QUÍMICA
 DE MÉXICO, A.C.
La química nos une

Synthesis of Nanostructured Thin Films of $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ from Single-Source Precursors

Oscar Luis García Guzmán¹, Verónica García Montalvo¹, Víctor Flores Romero¹, Alejandra Aguirre Bautista¹, Margarita Rivera², Omar Jiménez Sandoval³

¹Instituto de Química, UNAM, CU, CdMx 04510, México, vgm@unam.mx

²Instituto de Física, Dpto. Materia Condensada, UNAM, CU, CdMx 04510, México

³CINVESTAV Unidad Querétaro, Querétaro, Querétaro 76001, México

oscarlgg1051@gmail.com, vgm@unam.mx

Zinc and cadmium complexes of PNC ligands $[M\{Pr_2P(X)NC(Y)NC_5H_{10-k^2-X,Y}\}_2]$ [$M = Zn, Cd$; $X = S, Se$ and $Y = O, S$] have been synthesized and fully characterized. Thermogravimetric analysis confirmed that all eight complexes decomposed in a single-step to their corresponding metal chalcogenides, MX. The complexes were used as single-source precursors for the deposition of binary, ternary and quaternary ($Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$) thin films by aerosol assisted chemical vapor deposition (AA-CVD) at 450 °C. The formation of solid solutions was confirmed by UV-Vis, photoluminescence spectroscopy and grazing incidence X-ray diffraction. The morphology of the films was studied by scanning transmission electron microscopy (energy-dispersive X-ray spectroscopy) and atomic force microscopy.

Introduction

The properties of many devices (*e.g.* lasers, light-emitting diodes, solar cells and biological images, etc.) are limited by the intrinsic properties of the semiconductor materials that compose them. However, at the nanoscale, semiconductor materials properties, like the optoelectronic properties, are no longer dependent solely on the material type, but also on a set of parameters like the size, shape, phase, and composition. Hence, the control of these properties has occupied a central position in the field of nanocrystal research from the beginning [1,2].

Semiconductor Thin Films (TFs) of metal chalcogenides, MX (*e.g.* $M = Zn^{II}, Cd^{II}$; $X = \text{chalcogen}$), have attracted a great deal of research attention by theoretical and experimental chemists all over the world during the past few decades [3]. Chemical vapor deposition (CVD) methods have the attraction of being able to deposit relatively large area films at higher growth rate. In particular, AA-CVD (aerosol assisted-CVD) using single-source precursors (SSPs) [4] possess some potential intrinsic advantages, such as improved air/moisture stability of the precursor, lower toxicity, and the exclusion of pre-reactions [5,6].

Among the large variety of complexes used as SSPs, some interesting ligands are imidodichalcogenphosphinates (PNP) [7,8] and dichalcogenbiurets (CNC) [9-11]. SSPs containing PNP have been used to produce MX films which consist of randomly orientated flakes in the case of CdSe. They all exhibited no carbon contamination as it has been seen with some organic ligands [8]. On the other hand, SSPs employing CNC have been used to produce good quality MS films, however containing some degree of carbon contamination. In addition, it was observed that mixed chalcogen ligands produce only the heaviest MX, and it is important to note that the use of pairs of SSPs can result in the deposition of good quality ternary materials, as in $Cd_{1-x}Zn_xS$ films from CNC complexes [11].

Herein, we report the synthesis of Zn^{II} and Cd^{II} complexes with PNC ligands (*N*-chalcogenacylamido-chalcogenphosphinates) and their use as SSPs for deposition of binary, ternary and quaternary thin films ($Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$) by AA-CVD. These ligands may be considered as a mixture between PNP and CNC ligands, therefore we expect that the films retain the homogeneous morphology quality from CNC complexes and the absent of carbon contamination from PNP complexes.

Experimental Section

All preparations were performed under an inert atmosphere of dry argon using standard Schlenk techniques. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Solvents were dried by standard methods and freshly distilled prior to use. Four $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ligands [X = S, Y = O (**1**); X = Y = S (**2**); X = Se, Y = O (**3**) and X = Se, Y = S (**4**)] were synthesized according to literature methods [**12**]. The Zn^{II} and Cd^{II} compounds [$\text{M}\{^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NC}(\text{Y})\text{NC}_5\text{H}_{10-\kappa^2-\text{X},\text{Y}}\}_2$, M = Zn (**5-8**) and M = Cd (**9-12**) with X = S, Y = O (**5, 9**); X = Y = S (**6, 10**); X = Se, Y = O (**7, 11**), X = Se, Y = S (**8, 12**)] were obtained by the reaction between ZnEt_2 or CdMe_2 and the corresponding ligand (**1-4**) in hexane [**12-14**]. The compounds were characterized by common spectroscopic methods, elemental analysis and some by single-crystal X-ray diffraction. Thermal analyses, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), in the range 25-600 °C were carried out to evaluate the thermal behavior of complexes **5-12**, and to ascertain the decomposition temperature.

TFs were deposited by AA-CVD at 450 °C on quartz substrates using toluene as solvent and argon as carrier gas. Binary TFs were obtained from **5** to **12** (TF1-TF8), while ternary (TF9-TF11) and quaternary (TF12) TFs were prepared from different molar ratios of two precursors [TF9: 10(**10**):1(**12**), TF10: 3(**10**):1(**12**), TF11: 1(**10**):1(**12**), TF12: 1(**4**):1(**6**)]. All TFs were characterized by scanning transmission electron microscopy (STEM/EDX), UV-Vis absorption, photoluminescence (PL), Raman spectroscopy and grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD).

Results and Discussion

All complexes are air-stable crystalline solids and are soluble in common solvents. Selected FT-IR and NMR data are showed in Table 1. IR and NMR spectra of complexes showed the expected changes upon chelation of the ligand to metal center, *i.e.* the NH signal disappears, or the $\nu(\text{P}=\text{X})$ and $\nu(\text{C}=\text{Y})$ vibrations are shifted to lower wavenumbers, while the $\nu(\text{P}-\text{N})$ and $\nu(\text{C}-\text{N})$ absorptions are shifted to higher wavenumbers, according to the redistribution of the electronic density around the XPNCY ring. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of the complexes showed also deviations in relation to those of the ligands, the singlet signals are shifted to high-field as result of chelates formation [**15**].

Table 1. Characterization of Complexes **5-12**

Complex	FT-IR (cm^{-1})		δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)
	$\nu(\text{PX})$	$\nu(\text{PN})$	
5	664	966	61.4 (s)
6	610	966	65.2 (s)
7	526	914	54.6 (s)
8	509	968	61.8 (s)
9	983	983	60.0 (s)
10	963	963	64.9 (s)
11	916	916	52.6 (s)
12	966	966	60.7 (s)

Thermal decomposition profile (TGA/DSC) of the complexes showed that they decomposed in a single-step (150-450 °C) leaving a residue which can be related to the calculated value for MX.

STEM/EDX microscopy. STEM images showed that all TFs consisted of spherical-uniformed clusters agglomerated together. No significant changes in morphology were observed as the concentration of Se increased in ternary TFs. Elemental mapping confirmed the uniform distribution of Cd or Zn, S and/or Se throughout the film. EDX confirmed the MX (**TF1-TF8**) and ternary CdS_{0.85}Se_{0.15} (**TF9**), CdS_{0.56}Se_{0.44} (**TF10**), CdS_{0.20}Se_{0.80} (**TF11**) composition TFs.

Spectroscopy. The GIXRD diffraction patterns of CdS (**TF6**), CdS_{0.56}Se_{0.44} (**TF10**), CdS_{0.20}Se_{0.80} (**TF11**) and CdSe (**TF8**) are shown in Fig. 2b. They exhibited hexagonal phase with preferred orientation along (002) that moved to (100) when the concentration of Se increased. The presence of two separate pure CdS and CdSe phases can rule out because each **TF10-TF11** XRD pattern consists of a single set of peaks [16]. As a result, the position of the (002) peak shifted from 26.72 to 26.02, 25.58 and 25.37° as the concentration of Se increased in every case from 0 (**TF6**) to 0.44 (**TF8**), from 0.44 to 0.80 (**TF10**) and from 0.80 to 1.00 (**TF11**). In addition, the particle sizes were between 14.8 and 24.9 nm [17]. Raman spectra of the four TFs exhibited CdSe-like longitudinal optical mode (LO₁) at 200 cm⁻¹, while CdS-like LO₂ was assigned around 300 cm⁻¹. It was observed that, as Se concentration varied from 0 to 1, LO₁ and LO₂ were shifted to higher and lower wavenumbers, respectively. The LO₁ + LO₂ modes in the ternary TFs (**TF10** and **TF11**) indicated that these were solid solutions. In addition, the overtones of LO₁ and LO₂ were also well observed in all the spectra [18].

In order to observe the relationship between the optical band gap (E_g) and the composition, UV-Vis absorption spectra of the four TFs were measured. The E_g values were deduced from the (Absorbance/ λ)² curves (Fig. 2c). A decrease of E_g was observed with the increase of Se concentration. PL spectra of **TF6**, **TF8**, **TF10** and **TF11** showed that the maximum signal was shifted continuously to red as the Se concentration increased [19].

On the other hand, different ternary and quaternary TFs have been synthesized by combining different SSPs, *i.e.* Zn_{0.15}Cd_{0.85}S_{0.08}Se_{0.92} (**TF12**) from 4:5 in a molar ratio 1:1. Further research will be focused on these topics.

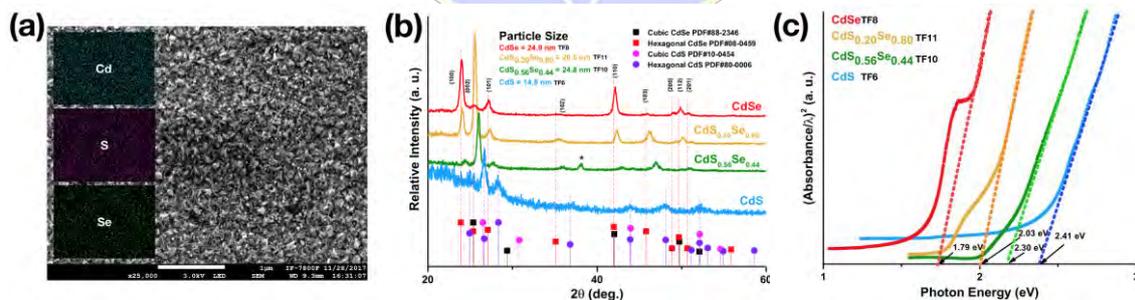


Figure 2. (a) **TF9** STEM/EDX elemental mapping graph, (b) GIXRD patterns/particle size, and (c) E_g of **TF6**, **TF8**, **TF10** and **TF11**.

Conclusions

Eight SSPs of Zn^{II} and Cd^{II} were synthesized and fully characterized. TGA/DSC analyses showed single-step decomposition with residues that could be related to the corresponding MX. Binary and ternary TFs were deposited by AA-CVD at 450 °C. CdS_xSe_{1-x} TFs (**TF9-TF11**) were deposited by varying the molar ratio of SSPs **10** and **12**. **TF6**, **TF8**, **TF10**, and **TF11** exhibited hexagonal phase with spherical, granular morphology. The E_g , GIXRD, and EDX confirmed the formation of CdS_xSe_{1-x} solid solutions. A continuous band-gap tuning was possible by composition modulation from binary CdS and CdSe films to ternary CdS_xSe_{1-x} films.

References

- [1] Guria, A. K.; Pradhan, N. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5224-5237.
- [2] (a) Knapp, C. E.; Carmalt, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1036-1064. (b) Afzaal, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4031-4040.
- [3] Malik, S. N.; Malik, A. Q.; Mehmood, R. F.; Murtaza, G.; Alghamdi, Y. G.; Malik, M. A. *New J. Chem.* **2015**, 39, 4047-4054.
- [4] Veith, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405-2412.
- [5] Malik, M. A.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417-4446.
- [6] Ramasamy, K.; Kuznetsov, V. L.; Gopal, K.; Malik, M. A.; Raftery, J.; Edwards, P. P.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 266-276.
- [7] Afzaal, M.; Aucott, S. M.; Crouch, D.; O'Brien, P.; Woollins, J. D.; Park, J.-H. *Chem. Vap. Deposition* **2002**, 8, 187-189.
- [8] Afzaal, M.; Crouch, D.; Malik, M. A.; Motevalli, M.; O'Brien, P.; Park, J.-H. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 639-640.
- [9] Ramasamy, K.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, 1145, MM04-40.
- [10] Ramasamy, K.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Raftery, J.; Helliwell, M. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6328-6340.
- [11] Ramasamy, K.; Malik, M. A.; Helliwell, M.; Raftery, J.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1471-1481.
- [12] Rojas-Montoya, I. D.; Santana-Silva, A.; García-Montalvo, V.; Muñoz-Hernández, M.-Á.; Rivera, M. *New J. Chem.* **2014**, 38, 4702-4710.
- [13] Rojas-Montoya, I. V. (2015) "Películas delgadas de calcogenuros metálicos a partir de precursores unimoleculares construidos con ligantes inorgánicos" (PhD thesis). UNAM, CdMx, Mexico.
- [14] Montiel-Palma, V.; Huitrón-Rattinger, E.; Cortés-Elamas, S.; Muñoz-Hernández, M.-Á.; García-Montalvo, V.; López-Honorato, E.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3743-3750.
- [15] Babashkina, M. G.; Safin, D. A.; Mitoraj, M. P.; Sagan, F.; Bolte, M.; Klein, A. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 3287-3296.
- [16] Ruberu, T. P. A.; Vela, J. *ACS Nano* **2011**, 5, 5775-5784.
- [17] Osman, M. A.; Abd-Elrahim, A. G.; Othman, A. A. *J. Alloys Compd.* **2017**, 722, 344-357.
- [18] Liang, Y.; Zhai, L.; Zhao, X.; Vu, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7120-7123.
- [19] (a) Ghobadi, M. *Int. Nano Lett.* **2013**, 3, 2. (b) Ingole, P. P.; Markad, G. B.; Saraf, D.; Tatikondewar, L.; Nene, O.; Kshirsagar, A.; Haram, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 7376-7383.

Síntesis y estudio de un pigmento cerámico verde de cromo

Margarita Chávez Martínez¹, María Cecilia Salcedo Luna², Víctor Hugo Guzmán López³

Leonardo Hernández Martínez¹, María de la Luz Soto Téllez¹, Hermilo Goñi Cedeño

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química

Av. San Pablo No. 180, col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

²Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria, Ed. "H" primer piso, Laboratorio de Difracción de Rayos-X de Polvos

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México.

³Estudiante de la carrera de Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México.

cmm@azc.uam.mx

Resumen

Se obtuvieron dos pigmentos verdes CuOCr_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ con estructura tipo Espinela, mediante reacciones químicas en estado sólido. El avance de las reacciones fue seguida por Difracción de Rayos-X por el método de Polvos. El estudio micromorfológico de ambos pigmentos mostraron similitudes morfológicas muy similares, solo que las tonalidades de verde fueron diferentes. Se pretendió, establecer la importancia de obtener pigmentos verdes de alta temperatura a partir de uno y dos cromóforos. Se logró determinar que la inclusión de Cu^{2+} hace que se obtenga un pigmento más intenso y que se obtiene una tonalidad más clara cuando solo se adicionó Cr^{3+} . $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ obtuvo a 510nm un máximo de reflectancia del 40%; en tanto CuOCr_2O_3 fue del 5% debido que se trata de verde oscuro.

Introducción

En la obtención de pigmentos inorgánicos estables a altas temperaturas y resistentes al ataque químico, la conservación del color es muy importante. En el caso en los pigmentos verdes, uno de los cationes metálicos que imparte este color es el cromo, con el cual se obtiene un verde medio, es decir, no muy claro, ni muy intenso. Así que, en este trabajo se pretendió establecer la importancia de añadir un segundo cromóforo, en este caso fue el ión metálico Cu^{2+} para obtener un pigmento verde más oscuro. Otro aspecto importante, es el uso de los llamados aglutinantes, como lo es el caolín o las arcillas. Por lo tanto pueden darse diferencias estructurales debido al uso de estas sustancias o materiales. Muchos de los pigmentos presentan estructura cristalina tipo Espinela normal AB_2O_4 . Pero se tienen pigmentos que poseen varias fases cristalinas, de tal manera que no presentan un solo tipo de estructura. (Escribano, 2001). Por lo que el tamaño y forma de las partículas también son diversos. Los pigmentos cerámicos adquieren diferentes características de acuerdo al mecanismo de formación de la estructura cristalina, que depende también de la ruta de síntesis, por lo que se ha podido lograr una clasificación. (1) En los pigmentos estructurales, el agente cromóforo se encuentra en la propia estructura, siendo muy estable en los vidriados. (2) Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped, el ión huésped se incorpora en la red sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina. (3) Pigmentos de oclusión encapsulados, los cristales de la sustancia cromófora se encuentran encapsulados dentro de un cristal de la red huésped. (3) Pigmentos mordientes, el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora. Finalmente los pigmentos obtenidos aquí resultaron ser estructurales.

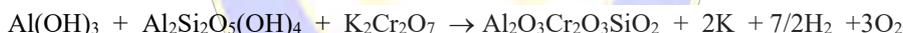
Experimental

Materiales y métodos

La obtención de los pigmentos verdes de cromo fue realizada mediante reacciones químicas en estado sólido, utilizando 2 vías de obtención: (A) Se pesaron 3.4 g de carbonato básico de cobre $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ y 1.6 gramos de óxido de cromo (III) Cr_2O_3 . (B) Se pesaron 1.5 g de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ y 1.5 g de arcilla china $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y 2.0 g de dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Todos los reactivos fueron grado analítico con 99.99% de pureza marca Aldrich. Los cálculos estequiométricos fueron para obtener 5 gramos de producto en ambos procedimientos. Las sustancias químicas se pesaron en una balanza analítica Ohaus con precisión de 0.0001g. Posteriormente los reactivos fueron mezclados, molidos mecánicamente en un mortero de ágata marca SPI Supplies. Para la homogenización de las mezclas se utilizó acetona en cantidad suficientemente superior a cubrir la mezcla. La molienda continuó hasta la evaporación completa de la acetona. La mezcla fue colocada en un crisol de porcelana marca Jipo 3/50 capacidad de 26 mL. Se colocó dentro de una mufla Thermolyne de temperatura máxima de 1200°C. Así, se llevó de temperatura ambiente, hasta 650°C durante 4 horas para la descarbonatación. Se retiró de la mufla, se dejó enfriar completamente se molió y se llevó a 1000°C durante 12 horas. Una vez fría se molió y se lavó con agua caliente, se secó en una estufa marca Felisa a 100°C durante una noche. Nuevamente se molió, se tamizó con malla 325 marca Ficsa. Los pigmentos obtenidos se probaron en fritas, se vidriaron y se llevaron a 1050°C durante 10 minutos. Por difracción de Rayos- X (DRX) se determinó la estructura de los pigmentos. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue $\text{CuK}\alpha_1$ con $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. La morfología se observó con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 10000 X aumentos. Para acelerar los electrones se utilizó diferencia de potencial de 2.0 kV.

Discusión de resultados

La obtención del verde de cromo puede ser explicada mediante las reacciones químicas en estado sólido



Por difracción de rayos -X fue posible conocer la estructura y fórmula de ambos pigmentos. La figura 1 muestra el patrón de difracción de CuOCr_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, identificados mediante la base de datos del International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File 00-021-1152, ICDD y PDF: 00-021-540 respectivamente. (ICDD – PDF, 2018). Las estructuras de CuOCr_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ son tipo Espinela.

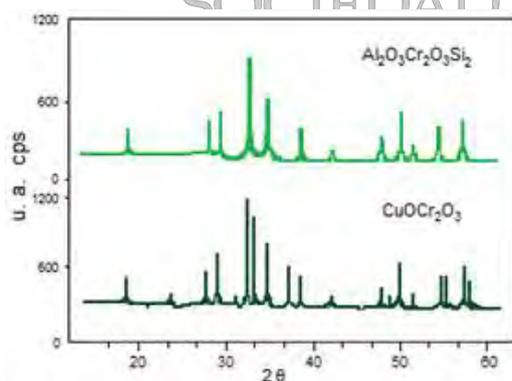


Figura 1. Patrones de difracción de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3

Tabla 1. Datos de difracción de las 3 señales más intensas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 ICDD – PDF: 00-021-1152.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$				
Señal	$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}} (\text{Å})$	hkl
4	32.25	2.777 _x	100	220
5	34.92	2.567 ₇	90	222
9	50.01	1.522 ₄	16	331
CuOCr_2O_3 ICDD – PDF: 00-021-540.				
Señal	$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}} (\text{Å})$	hkl
6	32.25	2.777 ₉	98	220
7	33.51	2.673 ₈	80	222
8	50.01	1.522 _x	100	311

En la figura 2, se presenta el espectro de reflectancia difusa para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 . En $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ se observó una señal máxima a 510 nm para el pigmento verde de cromo claro. En CuOCr_2O_3 no se observó alguna señal intensa, es decir no hubo reflectancia difusa, esto quiere decir, que la muestra está absorbiendo más del 95% de la luz incidente y menor del 5% de reflectancia, por lo que se trata de un color intensamente oscuro. La tabla 2 muestra los valores de las coordenadas colorimétricas.

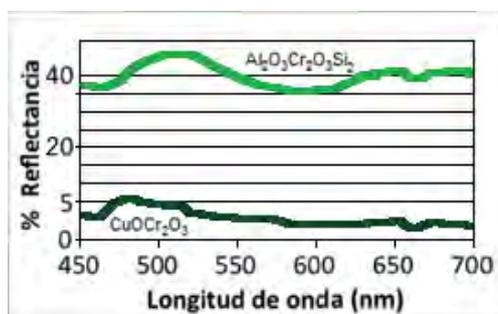


Tabla 2. Coordenadas colorimétricas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 .

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$		
L	a*	b*
38.552	0.243	-2.487
CuOCr_2O_3		
L	a*	b*
42.04	1.128	-2.618

Figura 2. Espectro visible de reflectancia difusa de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3

La figura 3 muestra los resultados de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y MEB de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 . Los tamaños de partícula en ambos pigmentos fueron del orden 1 μm . En $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ la morfología fue de geometría hexagonal con vértices redondeados y tamaño homogéneo. En tanto en CuOCr_2O_3 se observaron diversas formas y tamaños heterogéneos.

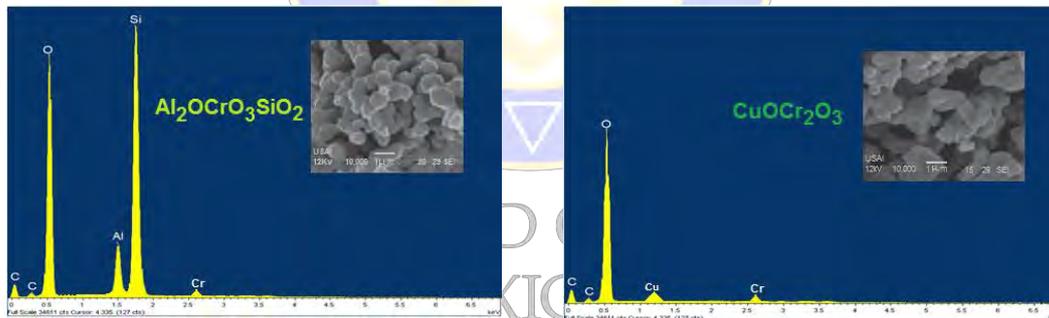


Figura 3. MEB y EDS de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 .

Los colores fueron comparados con la tabla de colores de (Pastoureau, 2015) para asignar un número de color universal. Para el CuOCr_2O_3 es RGB: 15-77-33 y para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ es RGB 21-117-50.

Conclusiones

Se sintetizaron pigmentos los pigmentos cerámicos verdes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ y CuOCr_2O_3 , por reacciones químicas en estado sólido. La molienda continua de las mezclas de las sustancias químicas implicadas, tuvo gran importancia en los resultados del tamaño y morfología de las partículas en ambos pigmentos. Los patrones de difracción mostraron pocas señales bien definidas y sin reactantes sin reacciones, lo que también es debido a los tratamientos térmicos prolongados. La estructura de estos pigmentos se asume que son tipo espinela por los valores en los factores de estructura hkl . El $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, mostró 40% de reflectancia difusa, en tanto, CuOCr_2O_3 mostró menos del 5% de reflectancia por tener la tonalidad de verde intensamente oscuro. Estos pigmentos son recomendables para la fabricación de piezas artesanales y piezas o instrumentos prehispánicos a base de terracotas.

Referencias

Escribano P., Carda J., Cordoncillo E., (2001). Esmaltes y pigmentos cerámicos, Castellón Faenza, Editorial Ibérica, S. L.

ICDD (2018) International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF) contains 778, 883 unique material data sets. ISO 9001:2008 Certification, Newton Square, Pa, U.S.A. 19073-3273.

Pastoureau Michel, Diccionario de colores, (2015). Editorial Paidós, 223-227.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ tipo núcleo-coraza.

Hugo Enrique Flores-Orozco¹, Ma. Lourdes González-González², Francisco Castillo-Rivera³, Bernardo Yáñez-Soto⁴, Said Aranda-Espinoza², Sonia A. Saucedo-Anaya¹. ¹Unidad Académica de Estudios Nucleares, Universidad Autónoma de Zacatecas, Ciprés No. 10, Fracc. La Peñuela, C. P. 98068, Zacatecas, Zac., México, ²Instituto de Física; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Salvador Nava 6, Zona Universitaria, C.P 78290, San Luis Potosí, SLP. México; ³CONACYT-Instituto de Geología; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Salvador Nava 6, Zona Universitaria, C.P 78290, San Luis Potosí, SLP. ⁴CONACYT-Instituto de Física; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Salvador Nava 6, Zona Universitaria, C.P 78290, San Luis Potosí, SLP. México foohhdflrg@gmail.com

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas magnéticas (NPM) mediante el método de co-precipitación modificando parámetros como la temperatura, pH, agente precipitante y tiempo de sonicación. Las NPM fueron recubiertas con una coraza de sílice utilizando TEOS, APTES y una mezcla TEOS/APTES. La caracterización de las NPM se hizo mediante TEM, XRD, IR, DLS, Potencial ζ y magnetometría. Las mediciones mostraron que la composición de las NPM es principalmente magnetita, tienen un diámetro promedio de 10 nm, son superparamagnéticas, presentan carga superficial positiva. Se mostró que la coraza de sílice con un espesor aproximado de 18 nm le da estabilidad a las NPM y además disminuye el proceso de aglomeración.

Introducción

Las nanopartículas magnéticas (NPM) tienen diversas aplicaciones en biotecnología, el medio ambiente, física de materiales y ciencias biomédicas(1,2). En lo que a esta última se refiere, las NPM tienen un uso potencial como biomarcadores de células(3), hipertermia magnética(4), entrega específica de fármacos(5), imagenología por resonancia magnética nuclear(6), separación magnética (7) y extracción y aislamiento de ADN (8,9). Las nanopartículas magnéticas como la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferromagnetos de tipo espinelas y aleaciones metálicas, han sido consideradas para el desarrollo de las aplicaciones antes mencionadas (1) debido a su tamaño y propiedades magnéticas. Una de las principales características de las NPM es su tamaño en la escala de las unidades a decenas de nanómetros, permitiéndoles interactuar con biomoléculas en su escala natural, además de presentar propiedades superparamagnéticas lo cual las hace potenciales candidatos para la hipertermia magnética (4). Los avances en la síntesis de nanopartículas magnéticas permiten el control del tamaño, forma y especificidad. Estas partículas son biocompatibles y tienen una buena eficiencia de calentamiento (10). Aunque tienen una alta biocompatibilidad, la toxicidad debe ser considerada antes de su uso en sistemas biológicos, por ejemplo, estudios in vitro en diferentes tipos celulares han demostrado que las NPS (y otras nanopartículas como plata, y oro a altas concentraciones, etc) pueden causar citotoxicidad, toxicidad, y genotoxicidad llevando a la célula al proceso de apoptosis (10). Debido a esto, se han buscado diferentes estrategias para disminuir y/o anular esta citotoxicidad (11). Una de dichas estrategias es el recubrir a las nanopartículas con moléculas y/o compuestos que funcionen como barrera aislante tal como lo propone Massart(12). Este proceso permite la funcionalización de (Fe_3O_4) con un amplio rango de especies monoméricas como aminoácidos, alfa hidroxiácidos (como el cítrico y el tartárico), hidroxamato, DMSA o incluso fosforilcolina. Sin embargo, dada la naturaleza de las moléculas, el recubrimiento no se da al 100% debido a la interacción de las moléculas. Esto favorece la presencia de regiones de la partícula sin funcionalizar y por tanto puede interactuar con los sistemas biológicos generando la citotoxicidad. Otra alternativa de recubrimiento, y que es la que se adopta en el presente trabajo, es la formación de una coraza de sílice sobre la nanopartícula magnética. Esta metodología ha sido probada en nanopartículas de oro y plata mostrando que es biocompatible y no citotóxica (López-Neira J. P. Diseño de nanocompositos multifuncionales basados en nanopartículas de oro y lantánidos para aplicaciones biológicas y biomédicas. Tesis Doctoral, 2018). El uso de silanos permite realizar variaciones a la superficie(13), es decir los grupos hidroxilo formados pueden ser modificados químicamente para permitir la incorporación de grupos aminos y carboxílicos los cuales son compatibles para la unión de biomoléculas.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas magnéticas de tipo magnetita (Fe_3O_4), mediante modificaciones al método de co-precipitación y se recubrieron utilizando tetraetil ortosilicato (TEOS), (3-Aminopropil)trietoxisilano (APTES) y una mezcla TEOS/APTES, para su posterior funcionalización.

Parte experimental

Materiales y equipo: El tetraetil ortosilicato (TEOS) y el (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. Se utilizó un baño ultrasónico Branson 2800. Los difractogramas fueron obtenidos mediante un difractómetro de rayos x, XRD Bruker D8 Advance. Se utilizó un magnetómetro AGM MicroMag 2900/3900, para determinar las propiedades magnéticas. La dispersión dinámica de la luz (DLS) se midió con un equipo LS Instruments. La medición de potencial ζ se obtuvo mediante un analizador ZetaPlus de Brookhaven Instruments Corporation. La absorción óptica en el infrarrojo se obtuvo mediante un espectrómetro Vertex 70 de Bruker. Las micrografías de transmisión electrónica fueron obtenidas con un equipo JEOL JEM-2100, usando un voltaje de aceleración de 200kV.

Síntesis de magnetita: Esta se llevó a cabo mediante modificaciones al procedimiento reportado por Tokarev (14). 2 equiv. de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1: 20 mmol, 5.2 g; 2 y 3: 4mmol, 1.08 g), y 1 equiv. de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1:10 mmol, 2 g; 2 y 3: 2 mmol, 0.4 g) se disolvieron en agua desionizada (1: 25 ml a pH ácido; 2 y 3: 12 ml), posteriormente se agregó el agente precipitante (1: 250 ml de NaOH 1.5 M; 2 y 3: 0.5 ml de NH_4OH conc.) llevando a la mezcla a pH básico. Las nanopartículas se generaron inmediatamente formando un precipitado color negro. Éstas fueron separadas magnéticamente y lavadas con agua desionizada hasta un pH neutro y dispersadas en agua desionizada. (1: agitación magnética en todo el proceso; 2: agitación magnética al formar la mezcla, luego se mantiene 10 minutos en baño ultrasónico; 3: todo el proceso en baño ultrasónico).

Recubrimiento: 3 ml de una solución de NPM (magnetita 3) se dispersaron, mediante sonicación en 90 ml de una mezcla agua/EtOH (1:8) conteniendo 5 ml de NH_4OH concentrado. Se agregaron 0.2 ml del correspondiente agente de recubrimiento (TEOS, APTES y TEOS/APTES 1:1) a un flujo de 10 $\mu\text{l}/\text{min}$. La solución se mantuvo 2 horas en baño ultrasónico. Finalmente, la mezcla se llevó a pH neutro mediante lavados con agua desionizada, utilizando centrifugación.

Resultados y discusión

Como lo muestran los resultados de DRx (Fig. 1-A), las nanopartículas obtenidas es magnetita. Se observa, además, que en ninguno de los productos se forma una curva de histéresis (Fig. 1-B), lo que indica que las partículas son superparamagnéticas. Con el análisis de DLS (Fig. 1-C) se demuestra que el método que produce partículas más pequeñas y con mejor monodispersión es el correspondiente a la magnetita 3. Por lo tanto, estas últimas fueron seleccionadas para los recubrimientos con TEOS y APTES.

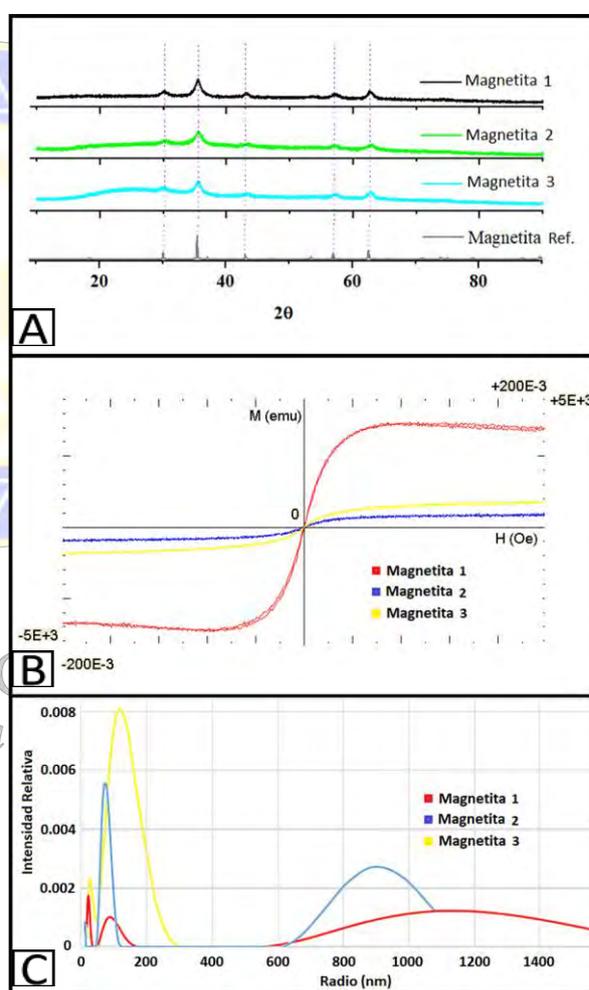


Figura 1. A) Espectro de difracción de rayos x, B) Magnetometría y C) DLS de los 3 métodos de síntesis de NPM.

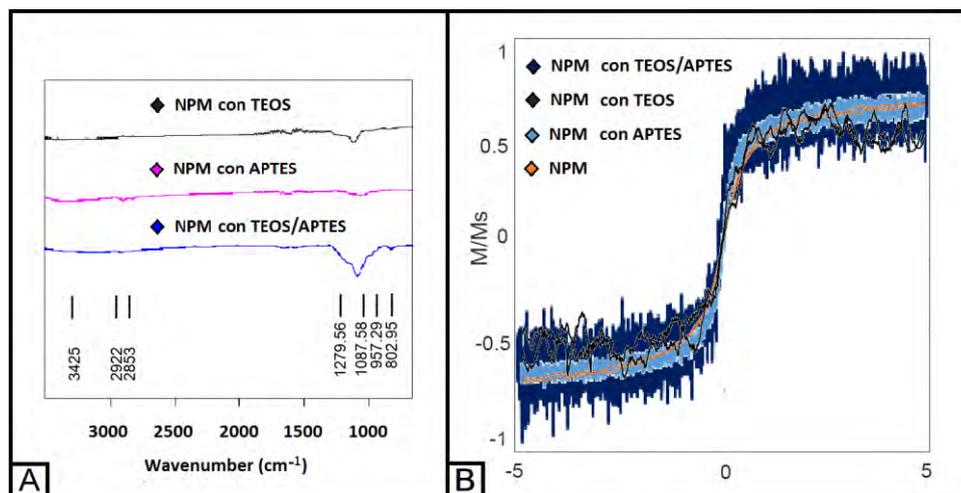


Figura 2. A) Espectros de infrarrojo de magnetita 3 con los diferentes recubrimientos. B) Comparación de magnetometría de NPM sin recubrimiento y NPM con recubrimiento utilizando TEOS, APTES y mezcla TEOS/APTES.

Antes del recubrimiento se obtuvieron también los valores de potencial ζ para los diferentes productos de magnetita, estos promedian los 45.2 ± 4.0 mV. Mediante el recubrimiento con TEOS, el valor específicamente para la magnetita 3 cambia a -44.5 ± 1.8 mV. El cambio de signo se debe principalmente a la formación de grupos -OH durante la polimerización del silano, de acuerdo al proceso Stöber, que considera también la formación de enlaces Si-O-Si. Tanto para el recubrimiento con TEOS, APTES y TEOS/APTES, se puede observar la vibración asimétrica para estos enlaces a aproximadamente 1000 cm^{-1} (Fig. 2-A) y la banda cercana a los 800 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica de los mismos(15). Para las NPM recubiertas con APTES la señal perteneciente a los enlaces Si-O-Si no es muy evidente, debido a la poca cantidad de muestra analizada. El superparamagnetismo se mantuvo aún con el recubrimiento, a pesar de que el magnetograma mostró mucho ruido debido al grosor de la capa de sílice en los tres tipos de recubrimiento (Fig. 2-B).

Las NPM (magnetita 3) tuvieron un tamaño aproximado ≤ 20 nm, (Fig. 3-A). Las figuras 3-B y 3-C muestran un recubrimiento claro al utilizar TEOS y APTES, respectivamente, con un grosor aproximado de 18 nm, mientras que el recubrimiento formado utilizando la mezcla TEOS/APTES fue superior en grosor, 40 nm, (Fig. 3-D), además de ser irregular y contener más de una NPM dentro del mismo. La distribución en tamaño de partícula y el radio hidrodinámico se mantienen en comparación con las NPM no recubiertas, Fig. 3-E.

“La química nos une”

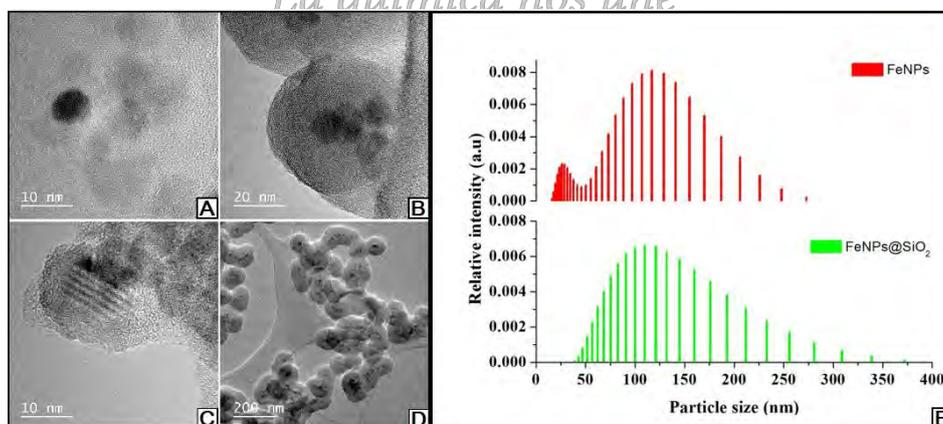


Figura 3. TEM de las muestras de NPM: A) sin recubrir, B) recubrimiento utilizando TEOS, C) recubrimiento utilizando APTES y D) recubrimiento utilizando la mezcla TEOS/APTES. E) Histogramas de radio hidrodinámico de las muestras de NPM sin recubrimiento (FeNPs) y con recubrimiento (FeNPs@SiO₂) utilizando TEOS.

Conclusión

El baño ultrasónico representa un paso muy importante para definir el tamaño de las NPM mediante el método de co-precipitación, entre mayor sea el tiempo que se aplique menor será el tamaño de las partículas. Por otro lado, el recubrimiento más uniforme se generó utilizando TEOS, pudiéndose corroborar la formación de sílice de acuerdo al proceso de Stöber. Las NMP mantuvieron la propiedad de superparamagnetismo para los tres métodos de recubrimiento, sin embargo, aún quedan por definir los parámetros para lograr una capa de recubrimiento más delgada y analizar si los grupos aminos del APTES son suficientes y se encuentran en la superficie de las NPM. Esto permitirá la posterior funcionalización de las mismas, con el objetivo de ser utilizadas en aplicaciones biomédicas.

Referencias

1. Singamaneni S, Bliznyuk VN, Binek C, Tsymbal EY. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. *J Mater Chem*. 2011;21(42):16819.
2. Akbarzadeh A, Samiei M, Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res Lett*. 2012;7:1–13.
3. Kolosnjaj-Tabi J, Wilhelm C, Clément O, Gazeau F. Cell labeling with magnetic nanoparticles: Opportunity for magnetic cell imaging and cell manipulation. *J Nanobiotechnology*. 2013;11(Suppl 1):S7.
4. Hedayatnasab Z, Abnisa F, Daud WMAW. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Mater Des*. 2017;123:174–96.
5. Huang J, Li Y, Orza A, Lu Q, Guo P, Wang L, et al. Magnetic Nanoparticle Facilitated Drug Delivery for Cancer Therapy with Targeted and Image-Guided Approaches. *Adv Funct Mater*. 2016;26(22):3818–36.
6. Chaugule RS, Purushotham S, Ramanujan R V. Magnetic Nanoparticles as Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. *Proc Natl Acad Sci India Sect A Phys Sci*. 2012;82(3):257–68.
7. Mandel K, Hutter F. The magnetic nanoparticle separation problem. *Nano Today*. 2012;7(6):485–7.
8. Zhou Z, Kadam US, Irudayaraj J. One-stop genomic DNA extraction by salicylic acid-coated magnetic nanoparticles. *Anal Biochem*. 2013;442(2):249–52.
9. Min JH, Woo M-K, Yoon HY, Jang JW, Wu JH, Lim C-S, et al. Isolation of DNA using magnetic nanoparticles coated with dimercaptosuccinic acid. *Anal Biochem*. 2014;447:114–8.
10. Valdiglesias V, Fernández-Bertólez N, Kiliç G, Costa C, Costa S, Fraga S, et al. Are iron oxide nanoparticles safe? Current knowledge and future perspectives. *J Trace Elem Med Biol*. 2016;38:53–63.
11. Sakuragi M, Taguchi K, Kusakabe K. Structural and biological characterization of Fe₃O₄-loaded spherical and tubular liposomes for use in drug delivery systems. *Jpn J Appl Phys*. 2017;56(5) 055002.
12. Massart R, Cabuil V. Effect of some parameters on the formation of colloidal Magnetite in alkaline medium: yield and particle size control. *J.Chim.Phys. Phys.Chim.Biol*. 1987;84(7–8)967–973.
13. Rui H, Xing R, Xu Z, Hou Y, Goo S, Sun S. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Adv Mater*. 2010;22(25):2729–42.
14. Tokarev A, Trotsenko O, Asheghali D, Griffiths IM, Stone HA, Minko S. Reactive Magnetospinning of Nano- and Microfibers. *Angew Chemie - Int Ed*. 2015;54(46):13613–6.
15. Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of Fe₃O₄ @ SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *Int Nano Lett*. 2013;3(23):3–7.

Efecto del óxido de calcio en la fabricación de un material vitrocrystalino

Margarita Chávez Martínez¹, María Cecilia Salcedo Luna², Jorge Antonio Reyes Rivera³

Leonardo Hernández Martínez¹, María de la Luz Soto Téllez¹, Hermilo Goñi Cedeño¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química

Av. San Pablo No. 180, col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

²Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria, Ed. "H" primer piso, Laboratorio de Difracción de Rayos-X de Polvos

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México.

³Estudiante de la carrera de Ingeniería Química, Av. San Pablo No. 180, col. Reynosa Tamaulipas, C. P. 02200, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

cmm@azc.uam.mx.

Resumen

Se sintetizaron materiales vitrocrystalinos de diversas composiciones siguiendo el diagrama ternario SiO₂-MgO-Al₂O₃, mediante reacciones químicas en estado sólido. El avance de las reacciones fue seguida por Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos. El estudio micromorfológico fue mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Las composiciones con mayor contenido de CaO (4.5%) provocaron la formación Anortita y Diópsidita. La presencia de estas dos fases proporciona una notable resistencia a la abrasión en los materiales vitrocrystalinos. El Mecanismo de formación de Anortita-Diopsidita, está asociado principalmente a la difusión del Ca²⁺, desde la fase de la Cordierita hasta la zona vítrea. El interés de este trabajo fue establecer el efecto del CaO en la cristalización de Cordierita como fase principal de este material.

Introducción

Los materiales denominados vitrocrystalinos o vitrocerámicas, son materiales semejantes a las cerámicas tradicionales, pero que se obtienen con técnicas de fabricación de vidrio. Su morfología está constituida por cristales microscópicos dispersos en la red vítrea. Por lo que estos materiales poseen propiedades que superan a las cerámicas tradicionales, principalmente son resistentes al calor, a los cambios bruscos de temperatura y tienen superficies aún más lisas. (James, 2006). Los componentes de las vitrocerámicas son sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) y magnesita (MgO); es decir, es un aluminosilicato al que se le puede agregar agentes nucleantes, tales como, el TiO₂, ZrO₂, P₂O₅. La adición de CaO podría dar un material densificado antes de llegar a la cristalización de la fase de la Cordierita Mg₂Al₄Si₅O₁₈, a altas temperaturas (Veckey, 2010). Al adicionar CaO, entonces se tendrá un sistema cuaternario de CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, por lo que podría esperarse que se formen otras fases dentro de este sistema. Las vitrocerámicas generalmente son a base de Cordierita 2MgO·2SiO₂·5Al₂O₃, la cual es estable dentro del sistema ternario MgO-Al₂O₃-SiO₂, comprendida entre cinco puntos eutécticos cuyas temperaturas varían entre 1355 y 1400°C. Funde incongruentemente a 1460°C, dando Mullita, Forsterita y una fase vítrea. Debido a su excelente resistencia al choque térmico es un material refractario. El interés de este trabajo es obtener un material vitrocrystalino a base de Cordierita, más la adición de CaO para determinar la cantidad de este óxido necesaria para disminuir la temperatura de cristalización, al agregarlo como fundente. Así mismo identificar si ocurre la formación de otras fases.

Experimental

Materiales y métodos

Se prepararon vidrios de diversas composiciones, dentro del campo primario de cristalización de la Cordierita, en el sistema CaO-Mg-SiO₂-Al₂O₃, para estudiar el efecto del CaO. Se utilizaron sustancias químicas de 99.99% de pureza, marca Aldrich presentadas en la tabla 1. Las sustancias químicas se pesaron en una balanza analítica Ohaus con precisión de 0.0001g. Posteriormente los reactivos fueron mezclados, molidos mecánicamente en un mortero de ágata marca SPI Supplies. Para la homogenización de la mezcla

se utilizó acetona en cantidad suficiente superior a cubrir la mezcla. La molienda continuó hasta la evaporación completa de la acetona. Después la mezcla se vació a un crisol de platino marca Claise de 20 mL de capacidad, el cual fue colocado dentro de una mufla marca Thermolyne de temperatura máxima de 1200°C. Así, se llevó desde temperatura ambiente, hasta 800°C para la transformación vítrea de los polvos. Posteriormente se retiró de la mufla, se dejó enfriar completamente. Nuevamente la mezcla se molió, se colocó en el mismo crisol, se introdujo en la mufla a una temperatura de 900°C durante 9 horas. Se repitió el mismo proceso de retirar el polvo de la mufla, enfriar, moler y colocar en el crisol y llevado a tratamiento térmico de 1100°C por 6 horas. El producto se molió nuevamente en mortero de ágata, se tamizó con malla 325 para obtener un tamaño de partícula de 45µm. El avance o cinética de la reacción se siguió por DRX de Polvos. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue CuK α_1 con $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$. La morfología se observó con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 10000 X aumentos o de magnificación. Para acelerar los electrones se utilizó diferencia de potencial de 2.0 kV.

Discusión de resultados

En la tabla 1 se muestran las cantidades en gramos de los óxidos empleados en las vitroceramicas obtenidas. En la tabla 2 se muestran las distancias interplanares, intensidades y factores de estructura hkl, obtenidos experimentalmente que corresponden a la fase de la Cordierita identificada mediante la base de datos del International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File (ICDD – PDF, 2018).

Tabla 1. Gramos de óxidos para la obtención de vitrocerámicas con adición de Ca²⁺.

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
Muestra 1	14.2	6.4	2.6	2.6
Muestra 2	16.2	5.7	2.6	1.3
Muestra 3	15.9	5.4	2.6	1.8
Muestra 4	16.2	4.9	2.6	2.1
Muestra 5	14.2	6.4	3.8	1.3

Tabla 2. Datos de difracción de Rayos-X de la Cordierita

Señal	d	I	hkl	Señal	d	I	hkl
1	8.54	80	020	7	3.13	1	22
2	8.45	80	100	8	3.05	6	31
3	4.09	15	112	9	3.03	5	24
4	9.39	20	132	10	3.01	4	04
5	3.37	35	151	11	4.9	3	13
6	3.15	40	202	12	6.27	2	13

La figura 1 muestra el patrón de difracción experimental de las fases identificadas de Cordierita 2MgO2SiO₂5Al₂O₃, Anortita CaAl₂Si₂O₈, Diopsidita CaMgSi₂O₆, formadas inminentemente por la adición del CaO. La tabla 3 muestra los parámetros de red de la Cordierita con sistema cristalino ortorrómbico, número fórmula y densidad. En esa misma tabla se presentan las tres distancias interplanares más intensas de Anortita, Diopsidita y Cristobalita.

Tabla 3. Datos principales de las fases

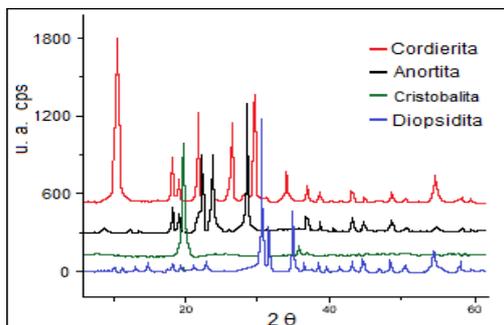


Figura 1. Patrón de difracción con las fases de Cordierita Anortita y Diopsidita

Cordierita		
Sistema:	$a_0 = 9.739 \text{ \AA}$	ICDD-PDF
Ortorrómbico	$b_0 = 17.08 \text{ \AA}$	13-294
Z = 4	$c_0 = 9.345 \text{ \AA}$	
$\delta = 4449 \text{ g/cm}^3$		
Distancias interplanares más intensas de las fases		
Anortita d (Å)	Diópsidita d (Å)	cristobalita
ICDD-PDF	ICDD-PDF	ICDD-PDF
20-20	11-654	11-695
4.03₈	2.99 _x	4.51 _x
3.75₈	2.89 ₃	2.84 ₁
3.20_x	2.53 ₄	2.49 ₂

Todas las fases determinadas en función de la composición y temperatura están registradas en la tabla 4, en la que se puede observar, que a la temperatura de transición vítrea de 800°C, no se produjo la desvitirificación. Las primeras fases cristalinas o metaestables se comenzaron a formar a 900°C y 1100°C. Además se formaron otras fases como Cristobalita SiO₂, μ -Cordierita y α -Cordierita. Las fases que presentaron Anortita como fase mayoritaria a 900°C, también lo hicieron a 1100°C y además en cantidades muy superiores a lo esperado de una Anortita estequiométrica dependiente de las bajas cantidades relativas de CaO, junto con la presencia de Anortita en todas las muestras a 1100°C, ya sea como fase primaria o secundaria, lo cual podría asumirse la formación de una solución sólida en el sistema binario Anortita – Diopsidio. En los paréntesis aparece el porcentaje de cuentas en relación a la señal de difracción más intensa de la fase secundaria con respecto a la fase cristalina principal.

Tabla 4. Fases cristalinas formadas a 900 y 1100°C. Continuación de la tabla 4.

Muestra	Fase principal	Fase secundaria	Temp. (°C)
Muestra 1	Anortita	μ - Cordierita (50%)	900
	Anortita	α - Cordierita (18%) Cristobalita (12%)	1100
Muestra 2	μ - Cordierita		900
	Cristobalita	Anortita (90%) α - Cordierita (67%) μ - Cordierita (33%)	1100
Muestra 3	Anortita	Diópsidita	900
	Cristobalita	α - Cordierita (25%) Diópsidita (96%)	1100
Muestra 4	Anortita		900
	Anortita	Diópsidita	1100
Muestra 5	μ - Cordierita	Anortita (90%)	900
	α - Cordierita	Anortita (92%) Cristobalita (33%) μ - Cordierita (11%)	1100

En la figura 2 se exhiben las micrografías obtenidas de MEB y Microanálisis elemental por EDS, en las que se observan cantidades inferiores al 3% en peso y dendritas de magnesio. La Anortita tiene composiciones ricas en CaO y Al_2O_3 , por lo se podría sumir que en todos los casos se formó la fase Anortita como fase mayoritaria para cantidades de CaO mayores al 4.5 % en peso de la mezcla inicial o como fase secundaria para cantidades menores al 4.5 %.

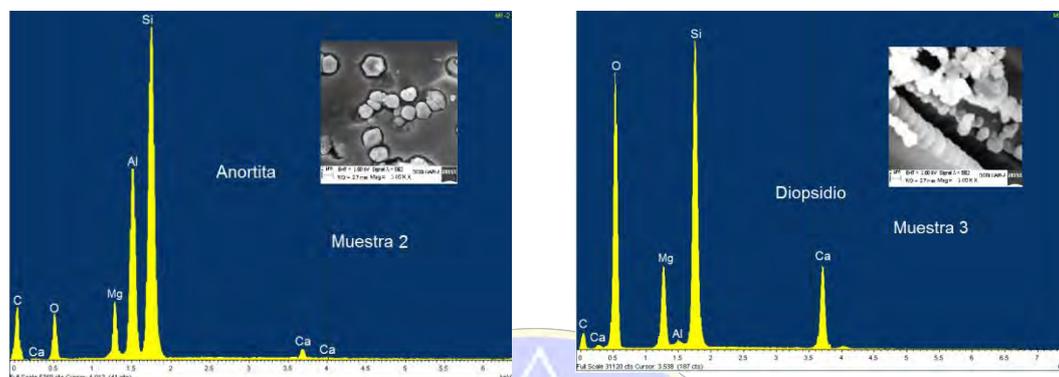


Figura 2. Micrografías de MEB y análisis elemental EDS correspondientes a las muestras 2 y 3 para Anortita y Diopsidio.

Conclusiones

Con la adición de 10% de CaO fue posible disminuir la temperatura de fusión y obtener las fases cristalinas en las vitrocerámicas a 900 y 1100°C. Las fases cristalinas identificadas fueron Cordierita, μ -Cordierita, α -Cordierita, Anortita y Diopsidita. La formación de Anortita podría asumirse principalmente por difusión del

Ca^{2+} desde la fase de la cordierita hasta la fase vítrea.

Referencias

- De Veckey R. C. and Majundar A. J., (1998) The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass ceramics. Part 1: effect of variations in heat treatment, *Glas Tech.*, 14 (5), 125-135.
- ICDD (2018) International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF) contains 778, 883 unique material data sets. ISO 9001:2008 Certification, Newton Square, Pa, U.S.A. 19073-3273.
- James F. F., Glassceramics: new composition and uses, *J. Non Cryst. Solids*, 181, 1-15, (1995).

Síntesis y caracterización de dos nuevas bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3

Marlene Vázquez Mozencahuatzi¹, Rodrigo A. Chan-Navarro^{1*}, Perla Elizondo-Martínez, Ivana Moggio², Rosa Martha Jimenez-Barrera².

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, FCQ, Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados, Saltillo, Coahuila

*E-mail: rodrigo.chanvrr@uanl.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo, se realizó la síntesis *in situ* por multicomponentes de dos nuevas bases de Schiff (**1** y **2**) conjugadas con simetría molecular C-3 mediante reacción de condensación vía convencional, usando como grupo central fluoroglucinol y la adición en posición 2, 4 y 6 sustituyentes aromáticos que contienen grupos donadores y aceptores de electrones (4-aminofenol ó 2-amino-5-nitrofenol). Los rendimientos químicos obtenidos para ambos compuestos fueron de alrededor del 80%. Los productos obtenidos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C, observándose en RMN ¹H un singulete que integra para tres protones con un desplazamiento químico de 8.6–9.3 ppm (**1** y **2**) atribuido al protón de la base de Schiff –CH=N, y en ¹³C se observó en un rango de 156–161 ppm (**1** y **2**) una señal atribuida al carbono de la base de Schiff, lo cual nos corroboró la formación de los productos deseados.

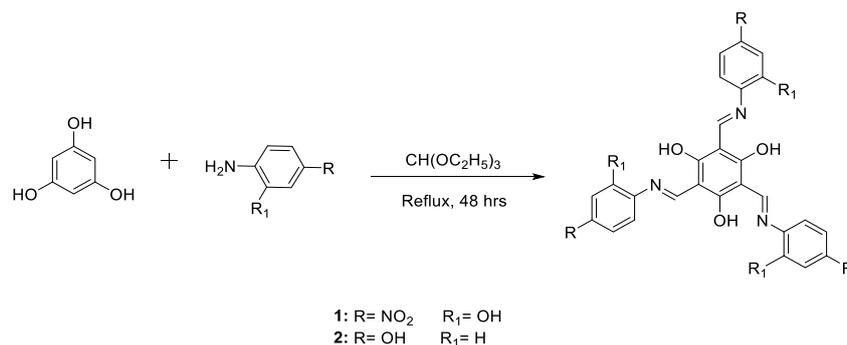
Introducción

Las iminas a menudo denominadas bases de Schiff contienen el grupo azometino (-RC=N-) y generalmente se forman mediante la condensación de una amina primaria y un compuesto de carbonilo activo por adición nucleofílica, este grupo posee un sistema conjugado que contiene un doble enlace carbono-nitrógeno, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo o alquilo [1], este grupo ha atraído la atención de los investigadores debido a la facilidad de preparación, biodegradabilidad, baja toxicidad, así como su bajo costo de síntesis. Este tipo de compuesto se ha estudiado ampliamente para catálisis asimétrica [2], actividades biológicas [3], propiedades de fluorescencia [4], dispositivos ópticos no lineales, materiales electroluminiscentes, etc. Las moléculas orgánicas fundadas en bases de Schiff conjugados han sido ampliamente estudiadas durante las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades térmicas, mecánicas, electrónicas, ópticas y optoelectrónicas. [5] Con base a lo antes mencionado las bases de Schiff son una alternativa viable para su aplicación como capa fotoactiva en celdas fotovoltaicas orgánicas (organic photovoltaic devices “OPVs” por sus siglas en inglés) teniendo estructuras químicas específicas, permitiendo que los productos sean capaces de absorber la energía solar y la producción directa de energía eléctrica, sin ningún tipo de emisiones y así poder disminuir la crisis energética mundial.

Las propiedades químicas y físicas de estos materiales fotofuncionales se pueden ajustar simplemente variando sus estructuras moleculares a través de modificaciones químicas de sus ligando para desarrollar los mejores materiales para una función específica. [6] En particular, los compuestos simétricos son importantes para el diseño de la síntesis y para el autoensamblaje supramolecular, en contraste, el interés en compuestos orgánicos con simetría molecular C-3 ha aumentado en las últimas dos décadas, en áreas como; catálisis, reconocimiento molecular y una prominencia en la ciencia de los materiales. [7]

Resultados y Discusión

Las bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3 (**1** y **2**) se prepararon *in situ* por multicomponentes mediante una reacción de condensación entre el floroglucinol, las correspondientes aminas y ortoformato de trietilo (Esquema 1). Los compuestos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN) ¹H y ¹³C.



Esquema 1. Síntesis de las bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3 (1-2)

El compuesto **1** se obtuvo como un sólido color naranja, con un rendimiento químico del 80%. El espectro de RMN de ¹H del compuesto **1** empleando como solvente dimetilsulfóxido deuterado, exhibe tres desplazamientos químicos en un rango de 8.3-9.1 ppm correspondiente a los protones aromáticos del sustituyente y en 9.21 ppm se aprecia un singlete que corresponde al protón imínico –CH=N (Figura 1), esto fue comparado con el trabajo realizado por Kaya *et. al.*, en el 2010 donde reportan un desplazamiento químico 9.26 ppm para el protón imínico. Para corroborar la presencia del carbono imino se realizó un análisis por RMN de ¹³C donde se destaca la presencia de la señal que corresponde al carbón del grupo imino en un desplazamiento químico 161.36 ppm.



Figura 1. Espectro de RMN ¹H de la base de Schiff conjugada con simetría molecular C-3 (**1**) en DMSO-d₆ medido a 400 MHz

Para el compuesto **2** se obtuvo un sólido color café, con un rendimiento químico del 80%. El espectro de RMN de ¹H del compuesto **2** empleando como solvente dimetilsulfóxido deuterado, exhibe señales con un desplazamiento químico en un rango de 6.83-7.26 ppm correspondientes a los protones aromáticos del sustituyente, igualmente se observó un desplazamiento químico de 8.53 ppm correspondiente al protón imínico como se muestra en la figura 2. El espectro de RMN de ¹³C nos permitió observar los diferentes carbonos que se encuentran en la molécula, observando un desplazamiento químico de 156.08 ppm para el carbono de la base de Schiff.

La simetría molecular C-3 juega un papel importante en el diseño, síntesis y caracterización química/óptica de nuevas moléculas orgánicas simétricas, que contienen bases de Schiff conjugadas para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos debido a sus propiedades optoelectrónicas, por lo cual en el grupo de investigación estamos interesado en el diseño, síntesis y caracterización química/óptica de moléculas con simetría molecular C-3.

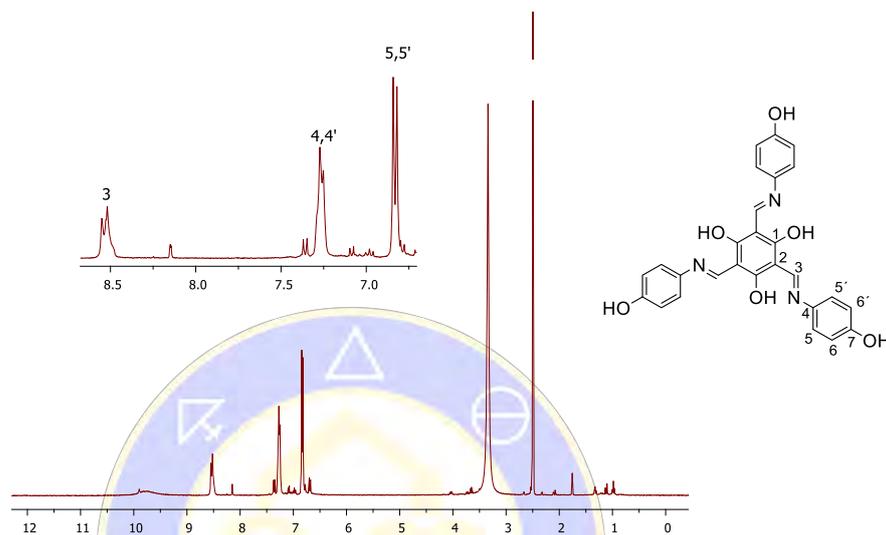


Figura 2. Espectro de RMN ^1H de la base de Schiff conjugada con simetría molecular C-3 (**2**) en DMSO-d_6 medido a 400 MHz

Conclusiones

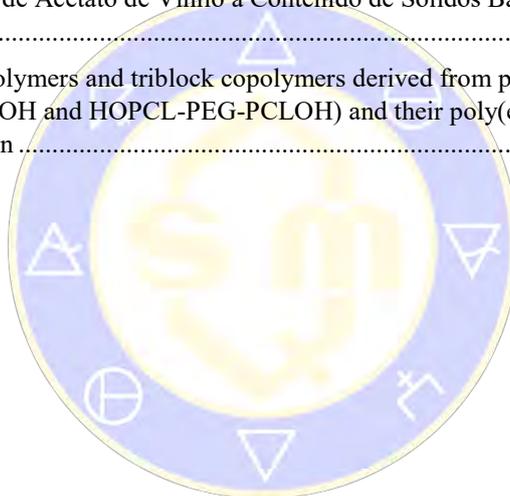
La reacción por multicomponentes fue efectiva para la síntesis de dos nuevos compuestos de bases de Schiff conjugadas con simetría molecular C-3 los cuales fueron obtenidos con rendimientos químicos de alrededor del 80%. La espectroscopia de RMN permitió la caracterización química de los productos obtenidos siendo las principales señales la correspondiente al protón y al carbono del grupo imínico ($-\text{CH}=\text{N}-$).

Referencias:

- 1 Payal, R., Saroj, M. K., Sharma, N., and Rastogi, R. C., *J. Lumin.*, 2018, **198**, 92–102.
- 2 Yang, J., Shi, R., Zhou, P., Qiu, Q., and Li, H., *J. Mol. Struct.*, 2016, **1106**, 242–258.
- 3 Corona-López, M. M., Jiménez Pérez, V. M., Chan-Navarro, R., Ibarra-Rodríguez, M., Rasika Dias, H. V., Chávez-Reyes, A., and Muñoz-Flores, B. M., *J. Organomet. Chem.*, 2017, **852**, 64–73.
- 4 Xi, W., Gong, Y., Mei, B., Zhang, X., Zhang, Y., Chen, B., and Zhou, H., *Sens. Actuators B Chem.*, 2014, **205**, 158–167.
- 5 Wesley Jeevadason, A., Kalidasa Murugavel, K., and Neelakantan, M. A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **36**, 220–227.
- 6 Zhang, J., Xu, L., and Wong, W.Y., *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **355**, 180–198.
- 7 Kozel, V., Daniliuc, C.-G., Kirsch, P., and Haufe, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 15456–15460

CONTENIDO

Estudio del efecto sinérgico de catalizadores en la degradación de polietilentereftalato mediante glicólisis.	632
Ámbar de Simojovel Chiapas: un acercamiento a la naturaleza química de una resina ancestral	636
Evaluación de la degradación de un recubrimiento de poliéster tipo coil coating mediante SEM y FTIR	638
Estado del arte en la aplicación de la energía de microondas para el secado de poliéster grado botella (PET)	641
Síntesis de un composito a base de quitosano-metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de Pb ²⁺	645
Síntesis de nueva resina Uretano-Acrilato derivada de una fuente natural y su evaluación como material restaurativo dental	647
Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation.	650
Polimerización en Emulsión de Acetato de Vinilo a Contenido de Sólidos Bajo Empleando PVA como Estabilizante	651
Similarities between homopolymers and triblock copolymers derived from poly(ϵ -caprolactone) (PCL) macrodiols (HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH) and their poly(ester-ether-urethanes): synthesis and characterization	656



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio del efecto sinérgico de catalizadores en la degradación de polietilentereftalato mediante glicólisis.

Eduardo Luna-Flores^{1*}, María C. García-López^{2**}, Ma. Guadalupe-Sánchez¹, Perla Elizondo¹, Rodrigo Chan-Navarro¹, Nancy Pérez¹.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.

²CONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.

* eduardoluna1919@hotmail.com; ** mcgarcia@conacyt.mx

En el presente trabajo, se reporta el estudio del efecto sinérgico de dos catalizadores basados en zinc en la degradación de polietilentereftalato (PET) mediante glicólisis. Con el propósito de realizar un estudio comparativo y establecer la presencia de un efecto sinérgico entre ambos catalizadores, se llevó a cabo la evaluación individual y simultánea de ambos catalizadores en la degradación de PET. Además, el efecto de la concentración porcentual de ambos catalizadores sobre el porcentaje de degradación del PET también es reportada. Finalmente, los subproductos obtenidos de la glicólisis catalizada del PET, se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), y cromatografía por permeación en gel (GPC).

Introducción

El polietilentereftalato (PET) es un material termoplástico no tóxico ampliamente usado en aplicaciones industriales tales como empaques y materiales para la construcción debido a sus excelentes propiedades mecánicas y elevada resistencia. Sin embargo, existen problemas ambientales involucrados a su excesiva acumulación y no biodegradabilidad [1]. Por lo tanto, es imperativo encontrar un uso sustentable a los residuos de PET. El reuso de los residuos de PET. Actualmente, los métodos de reciclaje se basan principalmente en el reciclaje mecánico y así como el reciclaje químico, en donde el primero involucra un cambio sólo en el estado físico del material y por lo tanto el polímero termoplástico mantiene sus características físicas y químicas. Mientras que por su parte, el reciclaje químico implica reacciones de degradación, resultando en la obtención de nuevos materiales con un menor costo con potenciales aplicaciones. Entre los métodos de reciclaje destaca el método de degradación basado en la glicólisis, el cual es una alternativa versátil, simple y más utilizada comercialmente para la degradación de PET [2]. Este método, se lleva a cabo mediante la tran-esterificación del PET en presencia de trietilenglicol (TEG). Actualmente existen numerosos estudios que describen el uso de diversos catalizadores con centros metálico, los cuales favorecen las reacciones de despolimerización del PET, dicho comportamiento ha sido descrito por Zhu *et al.* donde los autores demostraron que el uso de catalizadores basados en sales de zinc incrementan la degradación del PET [3]. En el presente trabajo de investigación se llevó al cabo el estudio del efecto sinérgico de dos catalizadores en la degradación de PET mediante glicólisis. Las interacciones entre los dos catalizadores se determinaron utilizando un diseño de experimento (DOE) factorial completo 2² con un punto central debido a que este método permite optimizar el efecto de las variables con un número mínimo de experimentos y analizar las interacciones entre las variables. También se analizó el efecto de cada uno de los catalizadores de manera individual y simultánea, con el fin de hacer un análisis comparativo y establecer la presencia del efecto sinérgico. Finalmente, el subproducto de la degradación se caracterizó mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹H), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) así como Cromatografía por Permeación de Gel (GPC).

Materiales y métodos

El polietilentereftalato (PET), trietilenglicol (TEG), estearato y acetato de zinc se adquirieron de la casa comercial Aldrich y se utilizaron sin previa purificación. El análisis de espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro VarianCary 100. Se utilizó un espectrómetro Bruker Avance DPX-400

MHz, para el análisis por RMN ^1H . Las masas moleculares promedio en peso (Mw) y el factor de dispersidad (D) se midieron en un sistema GPC YL9100 con un detector de índice de refracción YL9170 usando una columna PLgel 5 μm MIXED-C (7.5 x 300 mm) como fase estacionaria y tetrahidrofurano (THF) como fase móvil a una temperatura de 40 °C con una velocidad de flujo de 1.0 mL min $^{-1}$.

Degradación de PET

La degradación química del PET se realizó mediante glicólisis catalizada a una temperatura constante de 180 °C y agitación constante por 2 horas, en todos los casos se utilizaron 4 gramos de PET y 6 gramos de TEG. Cada una de las reacciones se llevó a cabo precalentando la mezcla de TEG y catalizador hasta que se estabilizó la temperatura a 180 °C, después se agregó el PET dando inicio a la reacción. Pasadas las 2 horas, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se separó el PET NO Degradado del degradado, para lo cual se utilizó acetona grado reactivo. El porcentaje de degradación se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de degradación} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (1)$$

En donde A son los gramos de PET inicial y B son los gramos de PET NO Degradado o remanente.

Extracción de oligómeros

Del PET degradado se obtuvo la mezcla de oligómeros a la cual se agregó 50 mL de agua destilada y se filtró para retirar el TEG remanente en la reacción, la mezcla de oligómeros de PET se secó y posteriormente se agregó 50 mL de metanol (MOH) grado reactivo con el fin de extraer fracciones de los oligómeros, el MOH se filtró y se dejó evaporar hasta obtener una resina amarilla con una consistencia viscosa, la mezcla de oligómeros de PET que no se extrajeron con el MOH se dejaron secar y se agregó 50 mL de tolueno para extraer una segunda parte de los oligómeros, el tolueno se filtró y se dejó evaporar hasta obtener una resina blanca opaca y mucho más consistente que la extraída con MOH. De cada una de las resinas obtenidas se tomó 0.1 gramos y cada una se disolvió en 5 mL de Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC y se analizó posteriormente en el equipo de GPCYL9100 que determinó Mn, Mw y D de los oligómeros de cada una de las resinas extraídas de la mezcla, las cuales son descritas en la tabla 2.

Diseño de experimentos

Para analizar el efecto sinérgico de la mezcla de catalizadores se realizó un DOE factorial completo 2 2 con un punto central en donde los dos factores corresponden a los dos catalizadores utilizados: el Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O y el ZnSt, en el cual se varió el porcentaje en peso (% p/p) de catalizador con relación al PET inicial, siendo el 1 % el nivel bajo, 3% el punto central y 5 % el nivel alto. Para analizar el efecto individual del el Acetato de Zinc di hidratado (Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O) y Estearato de Zinc (ZnSt) en la reacción, se realizó el experimento utilizando cada uno de los catalizadores de forma individual al 1%, 3%, 5% y sin catalizador, con el fin de tener un punto de comparación y evaluar el efecto de cada uno de los catalizadores individualmente.

Resultados y discusión

Glicólisis catalizada

La reacción de despolimerización del PET se llevó a cabo bajo condiciones de glicólisis en presencia de una mezcla de estearato de ZnSt/Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O a diferentes concentraciones en % p/p, obteniéndose una resina amarilla como producto final de la degradación, la Fig. 1 muestra la reacción general de la glicólisis catalizada de PET, en donde se utiliza el TEG como agente nucleófilo, el cual ataca el carbono carbonílico del grupo éster presente en la cadena de PET. La Tabla 1 muestra las diferentes proporciones en % p/p de ZnSt/Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O usadas en las reacciones de despolimerización. Como se puede observar en la Tabla 1, en el experimento 3 la mezcla de catalizadores se utiliza en una relación 5/5 corresponde al mayor porcentaje de degradación siendo esta igual al 100%. Mientras que cuando los catalizadores son evaluados individualmente estos presentan porcentajes menores de degradación en un rango de 62.5-64.5% al

evaluarlos a las concentraciones más altas. Cabe mencionar que haciendo uso de los catalizadores de manera individual se obtienen mayores porcentajes de degradación cuando se utiliza el $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ en comparación a cuando se utiliza el ZnSt. Sin embargo, al utilizar las distintas mezclas de $ZnSt/Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ en la reacción se presentan porcentajes de degradación mayores que al utilizar estos catalizadores individualmente, esto último opone en evidencia la existencia de un efecto sinérgico entre ambos catalizadores en la degradación del PET mediante glicólisis. Un comportamiento similar ha sido descrito por Wang *et al.* para la degradación de PET mediante glicólisis en donde los autores encontraron que la reacción con la mezcla $ZnCl_2/urea$ genera un mayor porcentaje de degradación en comparación con los catalizadores evaluados individualmente [4].

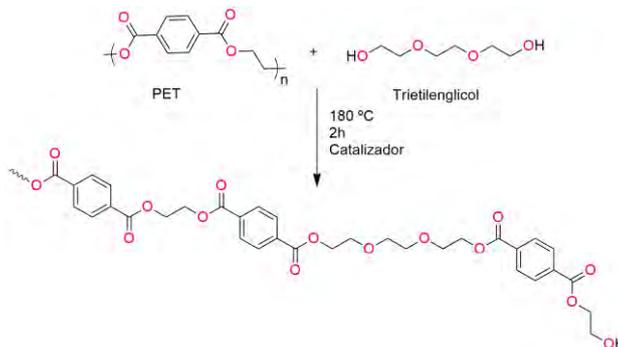


Fig. 1 Reacción de glicólisis catalizada de PET

Tabla 1 Degradación de polietilentereftalato bajo condiciones de glicólisis catalizada			
Catalizador	Experimento	Concentration (%p/p)	Degradación PET (%)
ZnSt/Zn(OAc)₂·2H₂O	1	1/1	58.7
	2	3/3	68.5
	3	5/5	100.0
	4	1/5	80.2
	5	5/1	71.3
ZnOAc	6	1	55.9
	7	3	62.9
	8	5	64.5
ZnSt	9	1	40.0
	10	3	60.0
	11	5	62.5
No catalizada	12	-	17.5

Temperatura de reacción=180 °C, Tiempo de reacción=2 horas, PET=4 gramos, TEG=6 gramos

Caracterización estructural

La formación de los oligómeros de PET fue evidenciado en primera instancia por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (Fig. 1a). Las señales resonantes en el rango de 4.13 a 3.50 ppm confirman la incorporación del TEG en las cadenas principales de los oligómeros de PET, los cuales son desplazados a frecuencias más bajas con respecto a las unidades de EG (4.41 ppm) eliminadas durante la glicólisis catalítica del PET. El espectro de infrarrojo de los oligómeros de PET mostró una banda ancha a 3426 cm^{-1} , correspondiente al grupo hidroxilo terminal de las unidades de TEG la cual no aparece en el PET (Fig. 1b). Además, el incremento en la intensidad de estas bandas de estiramiento confirma la efectiva glicólisis catalítica de PET. El análisis de GPC del PET a partir una mezcla de catalizadores al 5% p/p revela la formación de oligómeros con un peso molecular promedio de 884 g mol^{-1} y un promedio de 4 unidades repetitivas presentes en la fracción alcohólica (Tabla 2). Además se puede observar que los oligómeros resultantes de la fracción metanólica presenta una baja polidispersidad en comparación con la fracción de

tolueno la cual muestra un factor de dispersidad con un valor mayor a 2 unidades.

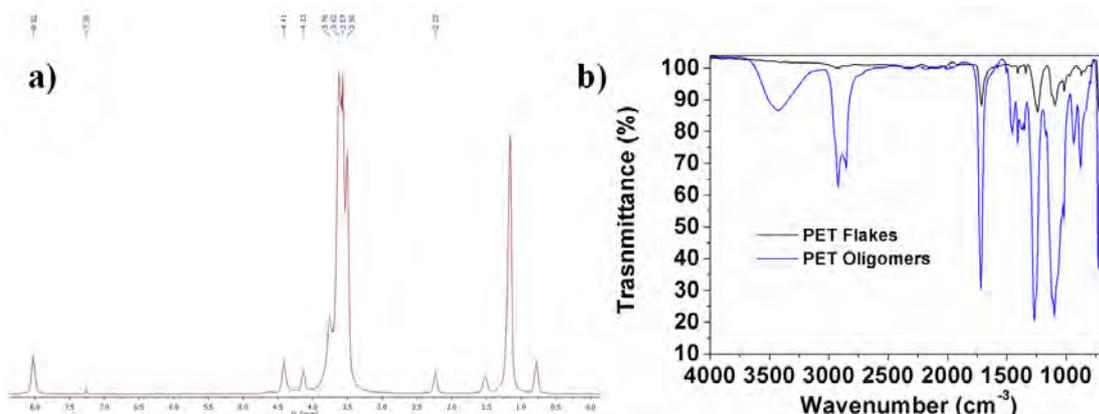


Fig. 1 a) Espectro de ^1H RMN de oligómeros de PET en CDCl_3 a 400 MHz and b) Espectro de FT-IR de los oligómeros obtenidos apartir de la glicólisis catalizada de PET.

Tabla 2 Análisis de GPC de los productos obtenidos de la glicólisis catalizada de PET			
Catalizador	Concentration (%p/p)	$M_w^{a(b)}$	$D^{a(b)}$
ZnSt/Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O	1/1	1169(1716)	1.79(3.17)
	3/3	1070(2024)	2.14(3.22)
	5/5	883(1636)	1.87(2.69)
	1/5	1701(2443)	2.79(3.28)
	5/1	1005(2869)	2.28(3.45)
ZnOAc	1	1113(1285)	1.97(2.43)
	3	1046(1820)	1.99(2.54)
	5	1153(1554)	1.93(2.56)
ZnSt	1	2716(4166)	2.13(3.59)
	3	4366(4851)	1.55(2.53)
	5	4362(4309)	1.83(2.41)
No catalizada	-	487(781)	1.77(2.15)

^aFraccion metanol; ^bfracción tolueno

Conclusiones

La efectiva degradación del PET y la formación de los oligómeros se corroboraron mediante resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo así como cromatografía de permeación en gel. Además, la presencia de acetato de zinc y de estearato de zinc en la degradación de PET de forma individual genera un aumento en el porcentaje de degradación, sin embargo, conforme se aumenta la cantidad de catalizador, el aumento del porcentaje de degradación tiende a incrementarse cada vez menos. Respecto a la mezcla de catalizadores, los porcentajes de degradación obtenidos revelaron la presencia de un efecto sinérgico, ya que en presencia de los dos catalizadores se obtiene un mayor porcentaje de degradación comparado con la actividad individual de ambos catalizadores.

Bibliografía

- [1] Atta, A. M.; Abdel-Raouf, M. E.; Elsaeed, S. M.; Abdel-Azim, A. A. J. Prog. Org. Coat. **2006**, 12, 50–55; [2] George, N. and Kurian, T. Ind. Eng. Chem. Res. **2014**, 53, 14185–14198; [3] Zhu, M., Li; Wang Q.; Zhou, X.; Lu, X. Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 11659–11666; [4] Wang, Q., Yao, X., Geng, Y., Zhou, Q., Lu, Z., Zhan g, S. Green. Chem. 2015, 17, 2473–2479.

Ámbar de Simojovel Chiapas: un acercamiento a la naturaleza química de una resina ancestral

Vanessa Vargas Alfaro¹ y José Eduardo Báez García^{1*}

¹Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto. e-mail: v.vargasalfaro@ugto.mx, jebaez@ugto.mx

Resumen

Cuatro diferentes muestras de ámbar de chiapas de la población de simojovel fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Las muestras tuvieron distintas tonalidades como amarillo translucido, amarillo lechoso, negro y rojo. El análisis por FT-IR mostró que las muestras tienen espectros muy similares de hasta el 98 % entre ellos, lo anterior demuestra que la coloración de un ámbar no significa una diferenciación dramática de su espectro de infrarrojo. En este sentido, las similitudes entre los espectros infrarrojos evidencian que efectivamente las cuatro muestras proceden de la misma zona geográfica.

Introducción

El ámbar es una resina que está compuesta de una serie de mezclas de terpenos que se han polimerizado por un lapso grande de tiempo¹ utilizando una polimerización por radicales libres y por condensación. El ámbar tiene la particularidad de ser un medio de conservación de un número significativo de especies biológicas²⁻⁴.

En este trabajo, se hizo una caracterización del ámbar que se encuentra en Chiapas México mediante la técnica analítica de espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) para obtener un diagnóstico de los grupos funcionales presentes en la resina, así como sus similitudes.

Resultados y Discusión

El análisis de muestras del ámbar fue mediante el estudio de cuatro diferentes muestras procedentes de Simojovel Chiapas con una diversidad de colores, como amarillo transparente, amarillo lechoso, negro y rojo. Las muestras después de ser pulverizadas fueron analizadas por espectroscopía infrarrojo con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). En la Figura 1 se muestran las señales características de algunos grupos funcionales que presentó el ámbar. Complementariamente, en la Figura 2a, se ilustra las similitudes en términos de los espectros infrarrojos de cuatro muestras que presentan diferentes tipos de coloración (Figura 2b).

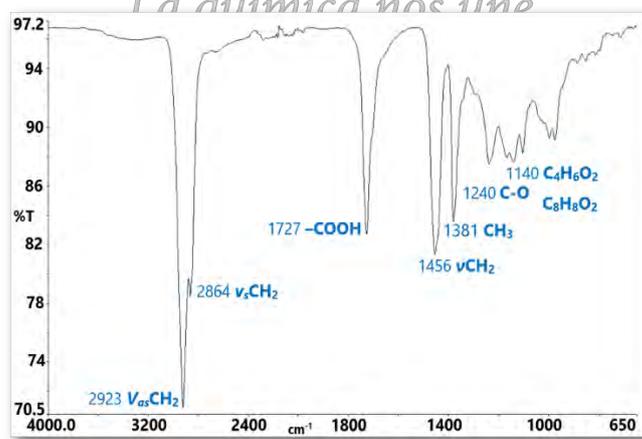


Figura 1. Espectro Infrarrojo de un ámbar de Simojovel Chiapas, las señales de grupos funcionales característicos son ilustradas.

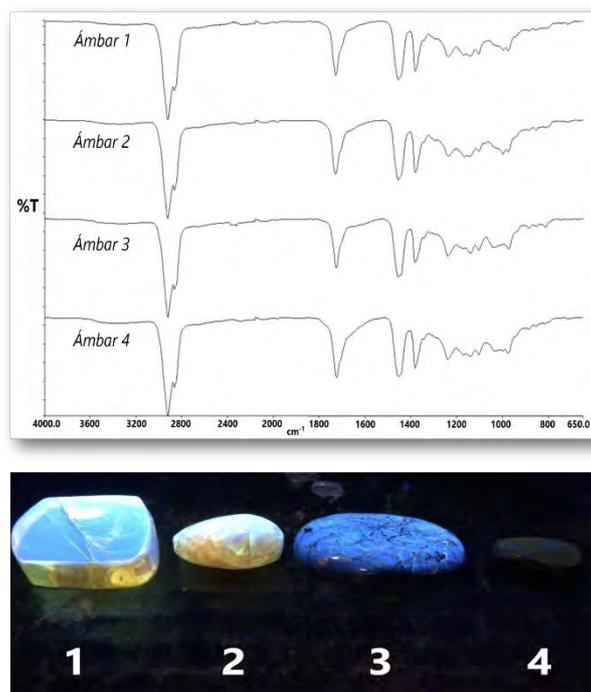


Figura 2. a) Espectros de infrarrojo de cuatro diferentes muestras de ámbar (arriba) y b) muestras de ámbar analizadas y bajo radiación de luz ultravioleta (abajo).

Conclusión

Una resina antigua como el ámbar pudo ser analizada por su espectro de infrarrojo, evidenciando diferentes grupos funcionales que son característicos de productos naturales llamados terpenos. Además, debido a la similitud entre los espectros de cuatro muestras de diferente coloración de ámbar se puede concluir que 1) las muestras proceden de la misma zona geográfica y 2) la coloración del ámbar no es un signo de patrones dramáticamente diferentes en los espectros de infrarrojo.

Referencias

- Georgiana I. Truică, Eugenia D. Teodor, Simona C. Litescu, Gabriel L. Radu (2012). LC-MS and FT-IR characterization of amber artefacts. *Central European Journal of Chemistry*, 10(6), 1882-1889.
- Langenheim J. H. (1969). Amber: A botanical inquiry. *Science*, 163, 1157-1169.
- Lynneth S. Lowe (2012). Amber from Chiapas a gem with history, 49-53.
- Francisco Riquelme et al. (2016). Ámbar y copal de México.

Evaluación de la degradación de un recubrimiento de poliéster tipo coil coating mediante SEM y FTIR

X.I. Suárez Corrales¹, I.E. Pech-Pech², F. Corvo², W. Talavera².

¹-Centro de Tecnología y Calidad Industrial. Laboratorio de Ensayos de Tropicalización, Cuba. Email: xenia@labet.ctec.cu

²-Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039, e-mail: frecorvo@uacam.mx

Se expusieron probetas durante 200, 400, 600, 800 y 1000 horas en cámara de niebla salina neutra de acuerdo a la Norma ISO 9227 (ensayo acelerado diseñado para determinar la resistencia al ambiente agresivo salino) y durante 6, 12 y 40 meses en una atmósfera costera tropical. Imágenes de SEM revelaron una superficie lisa en la probeta control y en la que fue sometida en la atmósfera artificial. La presencia de microdefectos, sobre todo rajaduras, fue evidente en las probetas sometidas a atmósfera costera natural. El ensanchamiento de la banda C=O en los espectros FTIR corrobora la degradación del recubrimiento. Se observa una importante diferencia entre la degradación en atmósfera acelerada con respecto a la natural, para lograr una mejor correlación se propone la adición de un ensayo acelerado en cámara de intemperismo (luz UV).

Introducción

Los recubrimientos poliméricos se utilizan para la protección de los metales contra la corrosión. Las atmósferas costeras tienen una agresividad corrosiva muy alta, por lo que resulta necesario conocer la resistencia de dichos recubrimientos en este tipo de atmósfera. La fotodegradación se puede estudiar mediante espectroscopia IR, mientras que los cambios superficiales se pueden determinar mediante SEM [1].

Los recubrimientos coil coating, conocidos también como recubrimientos de banda en continuo, se producen de forma muy automatizada y continua sobre rollos de metal que se extienden para aplicar el recubrimiento polimérico y se vuelven a enrollar después de su aplicación para su comercialización. El metal base es normalmente aluminio, acero o acero galvanizado [2].

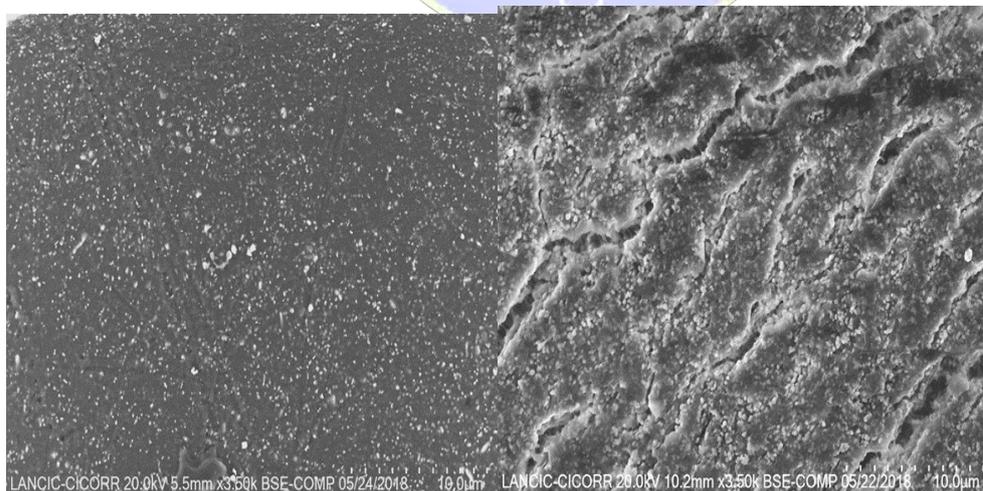
En el presente trabajo se evalúa el comportamiento de aluminio lacado expuesto en condiciones aceleradas (cámara de niebla salina neutra-NSS) de acuerdo a la Norma ISO 9227:2012 "Corrosion tests in artificial atmospheres". Esta norma está diseñada para representar la agresividad del ambiente salino y determinar la resistencia de pinturas y otros materiales a dicho ambiente, en particular permite determinar la presencia de defectos tales como poros, rajaduras y discontinuidades después de que las probetas han sido sometidas al ensayo. Este ensayo permite controlar la calidad de productos a utilizarse en atmósferas salinas. Paralelamente se expusieron probetas en una atmósfera costera natural de alta salinidad (Cojimar) a 150 m del mar situada al oeste de la Ciudad de la Habana, Cuba. La exposición a la atmósfera costera natural se realizó a periodos de 6, 12 y 42 meses, mientras que el ensayo en NSS se realizó durante periodos de 200, 400, 600, 800 y 1000 horas.

La caracterización física de la superficie y el análisis químico elemental de las distintas muestras se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido con el equipo FlexSem-1000 de Hitachi acoplado al detector de energía dispersiva (EDS) Quantax de Bruker. La caracterización física fue llevada a cabo a 15kV mediante electrones retrodispersados; previo a este análisis, el recubrimiento fue separado cuidadosamente de la superficie del metal, para evitar los efectos de carga superficial durante la caracterización. La caracterización químico elemental fue realizado a 15kV sobre la superficie de la muestra, sin ningún tipo de tratamiento previo.

Los cambios en grupos funcionales fueron estudiados a partir de los valores espectrales (cercano-normal) de reflectancia direccional/hemisférica $R(\lambda)$, fueron obtenidos con un espectrofotómetro comercial equipado con una esfera de integración, en la que el ángulo de incidencia de la luz es cercano-normal a la superficie de la muestra. Los valores de $R(\lambda)$ en el intervalo de 2 a 15 μm fueron obtenidos con un espectrofotómetro FTIR (Frontier NIR/MIR) equipado con una esfera de integración (IntegratIR). Los datos obtenidos de $R(\lambda)$ fueron convertidos a valores de absorbancia según la ley de Beer-Lambert, mientras que el intervalo espectral es presentado en valores de número de onda (cm^{-1}).

Las imágenes de SEM muestran una diferencia significativa en el tipo de degradación que tiene el recubrimiento en atmósfera artificial (Figura 1A) y natural costera (Figura 1B). Es de notar que en la atmósfera acelerada las probetas son sometidas a una niebla salina continua sin presencia de radiación solar ni otros factores meteorológicos, a una temperatura de 35°C. La superficie relativamente homogénea y libre de imperfecciones que presentó la muestra sometida en un ambiente artificial demuestra que el recubrimiento es estable bajo condiciones salinas. Contrariamente a lo anterior, las muestras sometidas a un ambiente natural revelaron la presencia de rajaduras, atribuidas principalmente al fenómeno de fotodegradación del polímero, éstas muestran que la radiación solar tiene una influencia significativa sobre el deterioro del recubrimiento y, por lo tanto, sobre el proceso de corrosión del metal base.

En concordancia con lo observado en las micrografías obtenidas mediante SEM, los resultados del análisis FTIR difieren entre las muestras sometidas a la cámara de niebla salina y las expuestas a condiciones ambientales. Como se observa en la figura 3, las muestras expuestas a los ensayos NSS no presentan cambios en su estructura y mantienen invariables sus picos característicos de grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a 1760 cm^{-1} correspondiente a ésteres. Este comportamiento es debido a que, al no estar expuestas a radiación solar, no presentan fotooxidación. A diferencia de estos resultados, las muestras sometidas a condiciones ambientales naturales presentan un ensanchamiento del pico característico de los grupos carbonilo (marcado con una flecha, Figura 4), el cual se ha atribuido a reacciones de fotooxidación llevando a la formación de diversas especies foto oxidadas como lo son aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, los cuales también presentan grupos carbonilo, pero absorben a diferentes números de onda causando el ensanchamiento de la banda.



A

B

Figura 1. (A) Degradación observada a 3500X sobre la superficie de una probeta de aluminio lacado expuesta durante 1000 h en NSS. (B). Degradación observada a 3500X sobre la superficie de una probeta de aluminio lacado expuesta durante 42 meses en atmósfera costera natural.

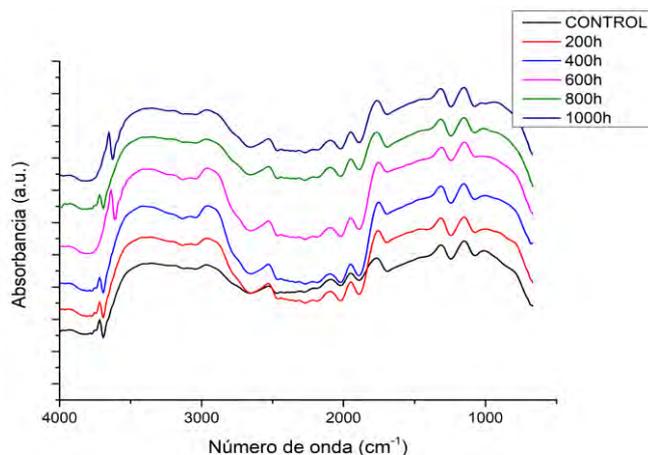


Figura 3. Espectro FTIR de las muestras sometidas a ensayos acelerados en cámara de niebla salina

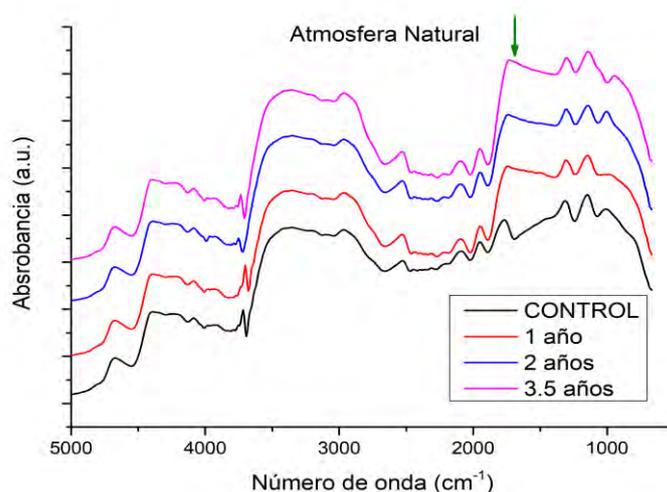


Figura 4. Espectro FTIR de las muestras sometidas a una atmosfera costera natural.

Conclusiones. Existe una diferencia importante entre la degradación del recubrimiento polimérico en cámara de niebla salina neutra y una atmósfera costera natural, causada sobre todo por la ausencia de radiación solar en la primera. Se propone incluir el método de ensayo de intemperismo acelerado junto a NSS para lograr resultados más cercanos a la degradación en atmósfera costera natural.

Referencias.

- 1- F.X. Perrin, C. Merlatti, E. Aragon, A. Margailan, Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 466–473.
- 2- W.R. Zhang, S.J. Hinder, R. Smith, C. Lowe, J.F. Watts, An investigation of the effect of pigment on the degradation of a naturally weathered polyester coating, J. Coat. Technol. Res., 8 (3) 329–342, 2011.

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio LANCIC del CICORR de la UACAM por el análisis de SEM y al CINVESTAV-Mérida por el análisis de FTIR.

Estado del arte en la aplicación de la energía de microondas para el secado de poliéster grado botella (PET)

Cosme Zamorano¹, CJoquin Palacios²

¹Departamento de Formación Básica, E.S.I.Q.I.E., I.P.N., Ciudad de México.

²Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, U.N.A.M., Ciudad de México.

Resumen

Se realizó una revisión del estado del arte en el uso de la Energía de Microondas como medio de calentamiento en el proceso de secado de poliéster grado botella (PET). El principal enfoque en el desarrollo de nuevas tecnologías de manufactura y procesamiento de materiales es la reducción en los costos en consumo de energía y los tiempos de proceso. El uso de microondas en comparación con el proceso convencional de secado, que usa aire caliente, ofrece ventajas económicas en términos de ahorro de energía y tiempos de proceso. El presente trabajo se enfoca principalmente en desarrollos globales, organizando de manera cronológica la información de investigaciones y patentes publicadas desde la década de los sesentas del siglo pasado y compara la información considerando las variables de temperatura, tiempo y consumo de energía.

Introducción.

En la mayoría de las operaciones de secado industrial, el calor es suministrado externamente hacia el material por medio de aire caliente y así proporcionar la energía para la evaporación de la humedad. El calor transferido está en dirección opuesta a la dirección de la migración de la humedad. Consecuentemente, nuevos métodos son dirigidos para reducir el tiempo y consumo de energía, como el uso de microondas que interactúan directamente con la humedad y generan calentamiento volumétrico, lo cual elimina la necesidad de transportar el calor desde la superficie hasta donde se encuentra la humedad. En el sistema que usa microondas, la transferencia de masa es debido al gradiente de presión generado por la rápida producción de vapor dentro del material; la mayor parte de la humedad se vaporiza antes de salir del material.

Las microondas son una forma de energía electromagnética que causa movimiento molecular por rotación de dipolos; pero no causa cambio en la estructura molecular, ocupan una parte del espectro electromagnético, y se caracterizan por estar situadas en el intervalo de longitud de onda entre 1 mm hasta 1 m, y un intervalo de frecuencia entre 300 MHz y 300 GHz. Son usadas normalmente para procesos industriales entre 915 MHz y 2450 MHz, generadas por un equipo conocido con el nombre comercial de magnetrón.

El calentamiento efectivo de materiales usando microondas depende principalmente de las propiedades que causan la absorción de microondas, la permitividad, la constante dieléctrica y el factor de pérdida; es decir, a una determinada frecuencia y temperatura, la energía electromagnética se convierte en energía calorífica. Esta relación está dada por el factor de disipación. En general, los materiales se clasifican en tres grupos: los materiales que no absorben las microondas, que son materiales transparentes a las microondas; los materiales conductores, opacos, que reflejan las microondas; y los que absorben las microondas, dieléctricos, los cuales convierten esta radiación en calor.

Para calcular la potencia volumétrica absorbida por un dieléctrico, podemos usar la siguiente ecuación:

$$P_a = 55.6 \times 10^{-8} f E^2 \epsilon''$$

Donde (P_a) es la potencia volumétrica en W/m^3 , (f) es la frecuencia en Hz, (ϵ'') el factor de pérdida y (E) es la intensidad del campo eléctrico en V/m. La intensidad del campo eléctrico para un horno de microondas con una potencia de 800W a 2450 MHz es de 17.53 V/m, (Kumar, 1979).

Ahora, si queremos determinar la cantidad de energía de microondas que absorbe un Kilogramo de agua, tendremos:

$$Pa = \frac{55.6 \times 10^{-8} E^2 f \epsilon''}{\rho}$$

Pa es la energía absorbida por el agua en [W/Kg]; f es la frecuencia de trabajo, 2450 000 000 Hz; E es la intensidad del campo eléctrico, 17.53 V/m; ϵ'' es el factor de pérdida, 12.5 y ρ es la densidad del agua, 1 000 Kg/m³. Entonces tendremos:

$$Pa = \frac{55.6 \times 10^{-8} (17.53)(17.53)(2450000000)(12.5)}{1000} = 5230 \text{ W/Kg}$$

Exposición.

El secado es un proceso térmico que busca reducir el contenido de humedad de los materiales, y es un proceso de gran consumo de energía y tiempo en la industria de procesamiento de polímeros.

Los parámetros generales considerados para el diseño de equipos industriales utilizados para el secado del PET son: Operación por lotes o en forma continua, la temperatura utilizada en el secador, el tiempo óptimo para obtener un material seco y el consumo de energía eléctrica aprovechada para obtener materiales poliméricos secos.

La forma en que las microondas generadas en el magnetrón son aplicadas al material a secar puede ser en tres tipos: 1) transportadas al lugar de aplicación, donde se encuentra el material que las recibirá, por medio de una guía de ondas (Astigarraga, 1998); 2) cuando el magnetrón está colocado en el cuerpo del secador, no existe guía de ondas (Astigarraga, 1998); 3) cuando el magnetrón está colocado dentro del secador (Cattapan, 2008).

Los primeros trabajos para el secado de plásticos aplicando microondas se realizaron en la década de los 60's del siglo pasado por Tooby (1966), al utilizar un aplicador tipo túnel por el que pasa el material sobre una banda. Posteriormente los desarrollos se enfocan en la utilización de microondas en equipos típicos de secado de plásticos: Smith (1970) y Doelling (1990) usan microondas en secadores de lecho fluidizado; Muranaka (1973), Courneya (1982), Soulier (1983), Leconte (1995) y Pagotto (1995) consideraron el uso de microondas en secadores continuos con transportador de tipo tornillo; Janda (1977), Sugisawa (1986), Anjos (1994), Tu (2004), Pittari y Zoppas (2012) desarrollaron el uso de microondas en secadores de lecho fijo; Mahan (1982), Nakagomi (1991) y Petri (2005) aplicaron las microondas en secadores rotatorios; Wear, Durant y McKinney (1982), Tran (1986), Haagensen (1987) y Cattapan (2008) evaluaron la energía de microondas en secadores por gravedad.

Para mejorar el desempeño de los secadores que usan microondas, los investigadores buscaron incrementar la velocidad para retirar la humedad del secador utilizando diferentes mecanismos: a) Uso de vacío; Janda (1974) inicia el uso de vacío, 20" de agua; Courneya (1982) incrementa el vacío hasta 500mmHg y Sugisawa (1982) mejora este proceso al utilizar dos compartimientos, para evitar la generación de un arco eléctrico cuando los magnetrones trabajan al alto vacío, uno al vacío, para el material a secar, y otro, a presión atmosférica, para los magnetrones; Sugisawa (1986) coloca fibra de carbón en las paredes del secador para evitar la condensación de humedad; b) Sistema de agitación mecánica; De Vries (1984) y Oess (1993) utilizan un tornillo sin fin para agitar el material dentro de un secador de lecho fijo; Nakagomi (1988) y Pagotto (2012) mantienen en movimiento el material usando un agitador de paletas; c) Arrastre de la humedad por medio de aire deshumidificado; Muranaka (1973), Mahan (1985), Nakagomi (1988), Hein (2008), Pittari y Zoppas (2012) y Pagotto (2012) mejoran el tiempo de secado aplicando una corriente de aire deshumidificado en secadores de tipo por gravedad, lecho fijo y de transporte por tornillo sin fin; d) Tipo híbrido que utiliza aire deshumidificado caliente y energía de microondas; Janda (1977), Anjos (1994) y Cattapan (2008) reducen de manera significativa el consumo de energía y el tiempo de proceso.

Discusión de resultados.

Los resultados obtenidos por Nakagomi y Anjos al realizar pruebas de secado con PET grado botella se muestran en la tabla no.1

Parámetro	Microondas	Convencional
Tiempo [hr]	0.5 – 1.5	4 – 6
Temperatura [°C]	75 - 100	170 – 175
Humedad final [%w]	0.003 – 0.004	0.003 – 0.004
Energía consumida[KWh]	1.98	8

Tabla No.1 Valores comparativos entre el secado con microondas y el secado convencional con aire caliente de una muestra de PET grado botella.

El trabajo de Nakagomi (1988) reporta que el PET puede ser secado por medio de microondas a los niveles de 0.003% de humedad en un tiempo de una hora y media; en comparación con el tiempo de 4 a 6 horas de secado por el método convencional. La investigación realizada por Anjos (1994) sugiere el calentamiento híbrido microondas – aire, concluye que el tiempo de secado de PET para alcanzar un nivel de 0.004% de humedad es entre 30 y 60 minutos.

Conclusiones.

El calentamiento por medio de microondas reduce drásticamente el consumo de energía durante el proceso de secado de PET, comparado con el método convencional. El secado de PET, usando microondas está ganando popularidad por sus características de ahorro de energía y reducción en los tiempos de proceso. El proceso de secado con calentamiento híbrido, microondas – aire seco, reporta los mejores resultados para tener los niveles de humedad y reducción de tiempos que se desean alcanzar. La tecnología de calentamiento por microondas ha sido aplicada exitosamente en el proceso de secado de PET.

Referencias.

Anjos, C., Faria, J., and Marsajoli, A., *Continuous microwave drying of Polyethylene Terephthalate (PET)*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 1994; pp.796-798.

Astigarraga, J., Hornos de alta frecuencia y microondas, Ed. Nomos S.A., Santa Fé de Bogotá, Colombia, 1998.

Cattapan, G. *Process for drying plastic material in granule form with the use of microwaves and drying system operating according to the process*. US Patent 2008/0060212 A1, 2008.

Courneya, C., *High efficiency material drying*. US Patent 4330946, 1982.

De Vries, J., *A process and apparatus for drying and homogenisation of material containing liquids*. EP 0187173 A1, 1984.

Doelling, M., *Microwave assisted fluidized bed processor*. US Patent 4967486, 1990.

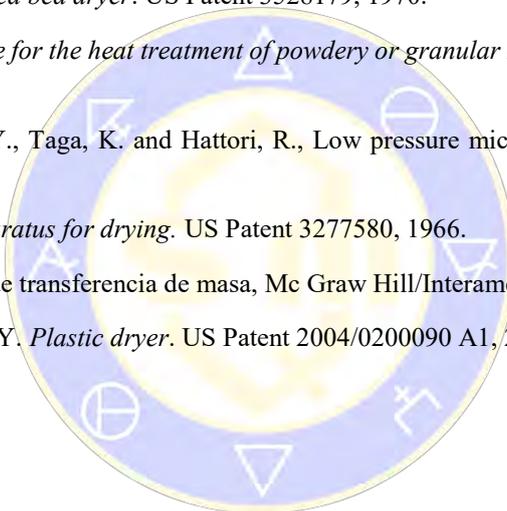
Forster, E., *Microwave drying process for synthetic polymers*. US Patent 3434220, 1969.

Haagensen, D., Moses, D. and Smith, L., *Apparatus and method for processing dielectric materials with microwave energy*. US Patent 4714812, 1987.

Janda, R., *Method for drying moldable resins*. US Patent 3834038, 1974.

Kumar, A., *Complex permittivity and microwave heating of pure water, tap water and salt solution*, International Journal Electronics, vol.47, No.6, 1979, pp. 531-536.

- Lam, K., Microwave dryer and microwave drying method. US Patent 2013/0091722 A1, 2013.
- Mahan, D., *Horizontal axis tumbler type microwave drying mechanism*. US Patent 4510361, 1985.
- Muranaka, T. *Microwave heating apparatus*. US Patent 3777095, 1973.
- Nakagomi, M., Dryer of plastic pellet. JPS 63231909 A, 1988.
- Nonhebel, G., Moss, A.A.H., (1971), *Drying of solids in the chemical industry*, Butterworth and Co. Publishers LTD, London.
- Pagotto, A., *Drying, dehumidifying apparatus of microwave type for the rapid and continuous drying of plastic material, e.g. granules, pellets or flakes, for feeding an injection or extrusion moulding system*. European Patent Application EP 2511635 A1, 2012.
- Pittari, G. and Zoppas, M., Apparatus and process for drying plastic material for a machine used to produce plastic containers. US Patent 8286366 B2, 2012.
- Smith, F., *Microwave fluidized bed dryer*. US Patent 3528179, 1970.
- Soulier, J., *Microwave device for the heat treatment of powdery or granular materials*. US Patent 4406937, 1983.
- Sugisawa, K., Matsumura, Y., Taga, K. and Hattori, R., Low pressure microwave drying apparatus. US Patent 4637145, 1987.
- Tooby, G., *Method and apparatus for drying*. US Patent 3277580, 1966.
- Treybal, R.E., *Operaciones de transferencia de masa*, Mc Graw Hill/Interamericana, México D.F., 2003.
- Tu, Ch., Tsao, Ch., and Liu, Y. *Plastic dryer*. US Patent 2004/0200090 A1, 2004.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de un composito a base de quitosano-metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de Pb^{2+}

Carolina López-Correa,^a Mario Almada,^{**} Luis Hernández-García,^a Diana Alonso-Segura,^a Edgar Mora-Palacio.^b

^aCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, del Instituto Tecnológico de Nuevo León, Av. de la Alianza No. 507, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

^bDepartamento de Ciencias Químico Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Sonora Unidad Regional Sur. Navojoa, Sonora, Código Postal 85390 C. P. 67170, México. Email: mario.almada@itnl.edu.mx

En los últimos años la contaminación del agua por metales pesados se ha vuelto una problemática a nivel internacional por sus consecuencias irreversibles a la salud y al medio ambiente. Existen métodos para la remoción de metales como electrolisis, intercambio iónico, adsorción etc. En este trabajo de investigación se presentan los avances para la síntesis de materiales hechos a base de quitosano funcionalizado con metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de metales pesados en medio acuoso.

Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es una preocupación ambiental muy importante debido a que tales sustancias son altamente tóxicas, no se degradan y, además, pueden incorporarse fácilmente en la cadena alimenticia. Se han utilizado diferentes técnicas con el objetivo de remover los metales pesados y purificar el agua, entre ellas se puede mencionar la precipitación química, la filtración, la reducción u oxidación química, tratamientos electroquímicos, osmosis inversa e intercambio iónico y la adsorción.

La adsorción es una alternativa muy versátil, además de simple, efectiva y económica, por lo que se han realizado una gran cantidad de investigaciones para desarrollar sistemas de adsorción eficientes para la remoción de metales pesados. Los biopolímeros han atraído mucha atención en este respecto debido a su estabilidad química y sus características fisicoquímicas, además de sus propiedades quelantes debido a la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales a lo largo de su cadena. En este sentido, el quitosano ha sido ampliamente estudiado como agente adsorbente, además, el quitosano es susceptible de ser modificado químicamente para mejorar su capacidad de adsorción, en este trabajo el quitosano fue funcionalizado con metilpiridina.

Por otro lado, se ha propuesto el uso de nanopartículas de óxido de hierro (magnetita y maghemita) para la separación magnética en los procesos de tratamiento de agua debido a que se comportan como una especie de interruptores magnéticos "encendido-apagado": sin magnetización cuando se dispersa en toda la matriz de agua para la adsorción (para evitar la agregación magnética), pero que puede magnetizarse fácil y fuertemente con un campo magnético externo después de la adsorción de los metales y proveer un mecanismo de separación, y luego puede ser desmagnetizada al eliminar el campo magnético externo, por lo que puede ser aprovechada en ciclos de tratamiento posteriores. Además, se ha observado que los óxidos de hierro también tienen la capacidad de adsorber diversos metales.

Objetivos

Evaluar la capacidad de adsorción de Pb^{2+} usando perlas de quitosano-metilpiridina, quitosano-óxido de hierro y quitosano- metilpiridina-óxido de hierro.

Metodología

Funcionalización del quitosano con metilpiridina.

Para la síntesis del quitosano funcionalizado con metilpiridina se agregaron 1.5 g de bromometilpiridina a 1 g de quitosano suspendido en 5 ml de NaOH 5 N, la suspensión se colocó a reflujo con agitación constante por 24 horas.

Preparación de los compositos de quitosano-metilpiridina, quitosano-óxido de hierro y quitosano-metilpiridina-óxido de hierro.

Una solución de quitosano o quitosano-metilpiridina al 2 % en ácido acético (50 ml) se añadió gota a gota sobre 100 ml de una solución de NaOH (1.2 N) y ácido cítrico (0.1 M), el pH alto de la segunda solución promovía la precipitación del quitosano insoluble en forma de esferas mientras que el ácido cítrico actuaba como entrecruzante para estabilizar las perlitas formadas. Para la síntesis de las perlitas con óxido de hierro el procedimiento fue el mismo solo que en este caso se agregaron 710 mg de FeCl_3 y 280 mg de FeCl_2 a la solución de quitosano antes de la formación de las perlitas, el pH alto de la solución de NaOH y ácido cítrico promovía la formación del óxido de hierro.

Evaluación de la capacidad de adsorción de los compositos de quitosano.

Se realizaron cinéticas de adsorción en un intervalo de 24 h y los datos se ajustaron con diferentes modelos matemáticos para obtener parámetros fisicoquímicos que describen adecuadamente el proceso de adsorción de los metales por parte de los compositos de quitosano funcionalizado. Para ello se colocaron 100 ml de una solución de Pb^{2+} a una concentración de 100 ppm y luego se le agregaron 150 mg de perlitas secas, esta se colocó en agitación constante y se tomaron alícuotas de la solución en determinados intervalos de tiempo, finalmente se midió la concentración del metal en las alícuotas utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES).

Resultados

La figura 1 muestra algunos resultados del trabajo realizado, se logró funcionalizar el quitosano con metilpiridina, se lograron sintetizar perlitas relativamente uniformes tanto con los quitosanos (quitosano y quitosano-metilpiridina) como con los quitosanos y el óxido de hierro. Tanto el óxido de hierro como la metilpiridina promovieron un mejoramiento en la capacidad de adsorción de Pb^{2+} del composito.

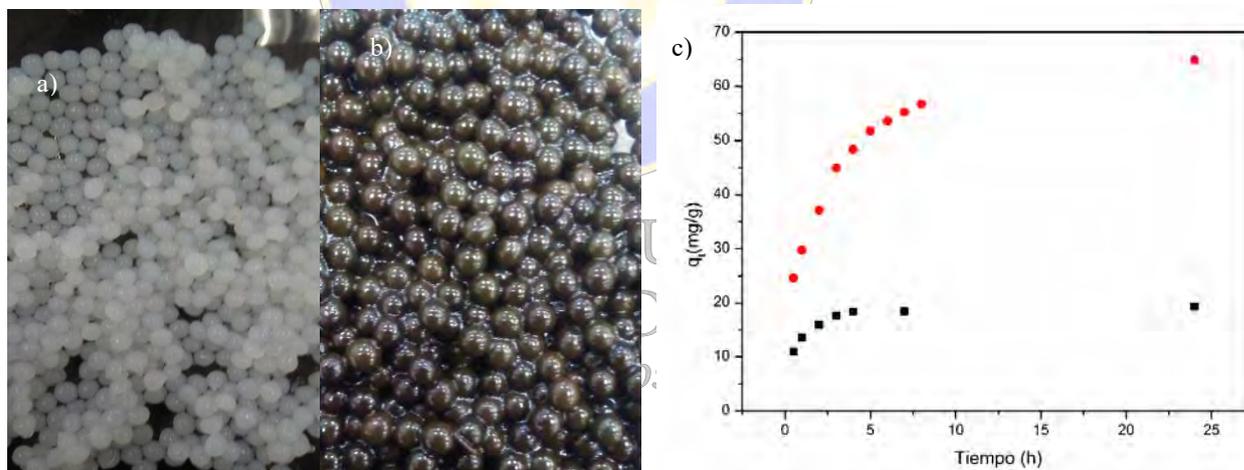


Figura 1. a) Perlitas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico, b) perlitas de quitosano-ácido cítrico y óxido de hierro, c) cinética de adsorción de plomo usando perlitas de quitosano con ácido cítrico (negro) y quitosano con óxido de hierro (rojo).

Referencias.

- SEMARNAT, Informe de la situación del medio ambiente en México (2012), México.
 López, F. (2014). Fundamentos de Polímeros. 1st ed. Merida, Venezuela, pp.1-7.
 a) V. Iyengar and J. Wolttlez, Clin. Chem. (Washington, D. C.), 1988, 34, 474. b) A. T. Townsend, K. A. Miller, S. Mc and S. Aldous, J. Anal. At. Spectrom., 1998, 13, 1213.
 Pu, S.; Ma, H.; Zinchenko, A. Chu, W. Novel highly porous magnetic hydrogel beads composed of chitosan and sodium citrate: an effective adsorbents for the removal of heavy metal from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 19, 16520-16530.

Síntesis de nueva resina Uretano-Acrilato derivada de una fuente natural y su evaluación como material restaurativo dental

María Lydia Berlanga Duarte, Luis Alberto Reyna Medina, Laura Marissa González Arredondo. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140 Saltillo Coahuila; México 25294.

lydia.berlanga@ciqua.edu.mx

Introducción

Las resinas dentales han evolucionado con el paso de los años y actualmente lo que se busca es mejorar las propiedades físico-mecánicas y además que sea un material biocompatible. Para lograrlo, es necesario realizar modificaciones o cambiar componentes de la composición básica de la resina dental, que está conformada principalmente por: fotoiniciadores, un agente de unión, relleno inorgánico y una matriz orgánica. En el caso de los compósitos de resina dental, están conformadas a base de metacrilatos, como el Bis-GMA, TEGDMA y el UDMA. De éstos, el que más uso tiene es el Bis-GMA, ya que desde su introducción en el mercado de las resinas dentales, está presente como matriz orgánica desde un 70 a 90 % de las formulaciones.¹ Sin embargo los compósitos de resina dental basados en formulaciones con Bis-GMA, presentan algunos problemas que incluyen: encogimiento durante la polimerización, conversiones incompletas de los monómeros cuando son polimerizados, así como alta toxicidad, ya que deja durante el curado monómero sin polimerizar, otros inconveniente en su uso son la alta absorción y solubilidad de agua y cuando son utilizados también presentan microfiltración en los órganos dentales, debido al encogimiento o contracción que presenta cuando se cura la resina y que además puede provocar una serie de problemas como filtraciones, microfracturas, desprendimientos, caries secundarias, entre otros. Por estos motivos en las últimas décadas se han llevado a cabo diversos estudios enfocados a eliminar parte de estos problemas y en especial la sustitución del Bis-GMA por otros monómeros que posean características de biocompatibilidad y disminuir la toxicidad que lo caracteriza, en especial por preparar nuevos compuestos que igualen o superen las propiedades de rigidez y otras, que hacen que el Bis-GMA sea usado en la actualidad.²⁻⁵

Metodología

2.1 Sintetizar y caracterizar una nueva matriz acrílica dental biobasada fotocurable, derivada del Isosorbide, 2-metacrilato isocianato y 4,4-ciclohexyl isocianato, para obtener el nuevo monómero acrílico Bis (Is-CHex)-UDMA, la síntesis se llevó a cabo en 2 etapas, obteniendo primero el intermediario isosorbide mono-acrilato y en la segunda etapa se adiciona el 4,4-ciclohexylisocianato al intermediario, en relación equimolar de 2:1, obteniendo así el nuevo monómero acrílico biobasado Bis (Is-CHex)-UDMA que se muestra en Figura 1.

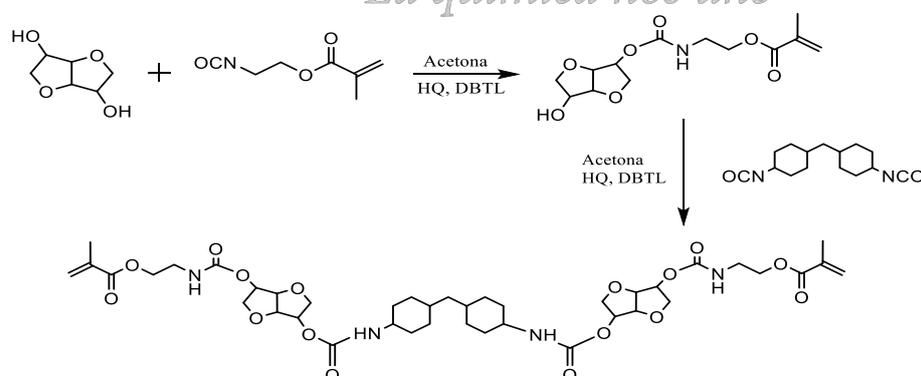


Figura 2. Síntesis del monómero acrílico biobasado Bis (Is-CHex)-UDMA

2.2 Formular la resina dental a base del monómero Bis (Is-CHex)-UDMA como nueva matriz acrílica dental biobasada de fácil manipulación para su aplicación clínica, mezclando homogéneamente los diferentes

componentes de una formulación dental, para después ser fotopolimerizados con una lámpara dental BluePhase, similar a la utilizada por los odontólogos y cuya mezcla es evaluada posteriormente para determinar su efectividad. Así mismo es preparada otra formulación con el Bis-GMA como referencia a las mismas condiciones del nuevo monómero biobasado.

2.3 Evaluación de la resina dental biobasada por diferentes pruebas como: fuerza de flexión, absorción y solubilidad en agua, de acuerdo a los estándares marcados en la ISO 4049:2009. Otra prueba es microfiltración en base a la Norma ISO 11405 para esta, son utilizados órganos dentales obtenidos de tratamientos ortodónticos. Así mismo se lleva a cabo la prueba de contracción o encogimiento donde fue utilizado un equipo Proto Tech, tal como se muestra en la Figura 2. Toda la evaluación se lleva a cabo comparando con una resina a base de Bis-GMA como referencia, las diferentes pruebas son esenciales para determinar la eficiencia como material restaurativo dental



Figura 2. Prueba de contracción en equipo Proto-Tech

2.4 Evaluación de la Citotoxicidad del Bis(Is-CHex)-UDMA tomando como comparación la resina matriz Bis-GMA. Para esta prueba de citotoxicidad se utilizó la línea celular HeLa, y se usaron placas de 96 pozos. Las células se incubaron con diferentes concentraciones de Bis (Is-CHex) UDMA en medio de cultivo RPMI (del inglés: Roswell Park Memorial Institute) más antibiótico y 10 % de suero bovino fetal (FBS, Gibco), glutamina, piruvato de sodio (Gibco) y bromuro de etiltiazolil difenil tetrazolil (MTT, Sigma-Aldrich), para determinar los valores de la dosis letal media (LD-50). Después de 24 horas se midió la viabilidad celular mediante un ensayo MTT.

Resultados

La nueva formulación biobasada, para la prueba de flexión, la nueva formulación con Bis (Is-CHex) UDMA resulta con una fuerza de flexión de 89MPa y un módulo elástico 4,730MPa, cuyos valores son más altos que la referencia BisGMA con 75MPa en flexión y con un módulo de 3026MPa. La solubilidad y absorción en agua mostró un 2.32 y 26.26 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ cuyos valores son ligeramente mayores a los que presentó la resina Bis-GMA (3.13 y 36 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$), sin embargo, la norma ISO 4049 establece como valores máximos permisibles son de 7 y 40 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ respectivamente, por lo tanto, las formulaciones con el monómero biobasado, están dentro de los valores permitidos por la Norma. Respecto a la prueba de microfiltración en los órganos dentales, las resinas que presentaron menor grado de microfiltración fueron aquellas a base de resina biobasada, con relación al Bis-GMA. La contracción arrojó un valor de 7.6 Newtons, en ambas formulaciones (biobasado y Bis-GMA) al polimerizar. La prueba de citotoxicidad da un 98% de viabilidad, es decir no presenta ningún tipo de toxicidad ni riesgo a la salud, mientras que los compositos con Bis-GMA presentaron un 80% de viabilidad, cuyo valor es permisible para su uso.

Conclusiones

La nueva formulación a base de una matriz orgánica de Bis(Is-CHex)-UDMA aplicada como material restaurativo dental mostró tener buenas propiedades. Por lo que esta nueva matriz biobasada de origen natural tiene un alto potencial para poder sustituir al Bis-GMA comercial.

Referencias

Anusavice KJ, Phillip RW. *Phillips Ciencia de Los Materiales Dentales.*; 2004. libro-phillips-ciencia-de-los-materiales-dentales-11-ed/9788481747461/975000. Accessed June 22, 2017.

Fu J, Liu W, Hao Z. Characterization of a low shrinkage dental composite containing bismethylene spiroorthocarbonate expanding monomer. *Int J Mol Sci.* **2014**;15(2):2400-2412. doi:10.3390/ijms15022400.

Villegas ÁM, Naranjo E, Gómez DM. Pruebas de biocompatibilidad de los materiales de uso odontológico:Revisión de la literatura. Tests of biocompatibility for dental materials. Review of the literature. <http://estomatologia.univalle.edu.co/index.php/estomatol/article/viewFile/281/280>. Accessed April 5, **2017**.

Gandini A, Rodríguez H, Rahman M. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* **2011**;13(5):1061. doi:10.1039/c0gc00789g.

Zhu Y, Durand M, Molinier V. Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties. *Green Chem.* **2008**;10(5):532. doi:10.1039/b717203f.

Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, García-Godoy F. Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials. <http://hera.ugr.es/doi/14978568.pdf>. Accessed May 24, **2017**.

Grobler SR, Olivier A, Moodley D, van W Kotze TW. "Cytotoxicity of two concentrations of a dentine bonding agent on mouse 3T3 and human pulp fibroblast cell-lines". *SADJ.* **2004**;59(9):368-370, 372. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15624873>. Accessed May 31, **2017**.

ISO 4049 : Dentistry - Polymer-Based Restorative Materials. Accessed May 24, **2017**.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo brindado al proyecto 222230. Así mismo se agradece por el apoyo técnico en análisis de muestras a Guadalupe Méndez, Julieta Sánchez, Silvia Torres, Miriam Lozano, Ma Concepción González, Judith Cabello y Jesús Ángel Cepeda G.

Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation.

Guillermina Burillo. Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Ciudad universitaria, Av Universidad #3000. CDMX CP 04510.

Cell Attachment on surfaces are critical for biomedical and biotechnological applications like the development of biomaterials for tissue engineering. Primary amine grafting polymers are useful surfaces for cell colonization; they are usually prepared by plasma polymerization of alkyl amine monomers with some disadvantages. In this research area, the ICN UNAM and external collaborators, synthesized and characterized graft copolymers modified with amino groups by different methods, to overcome usual disadvantages. This project was financial supported by DGAPA UNAM IN200116.

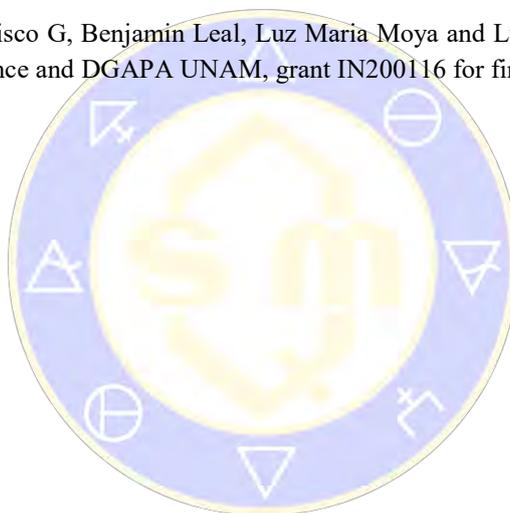
Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation.

Guillermina Burillo. Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Ciudad Universitaria, Av. Universidad #3000. CP 04510, CDMX, México.

Cell Attachment on surfaces and cell adhesion are critical for biomedical and biotechnological applications like the development of biomaterials for tissue engineering. Primary amine grafting polymers can be useful surfaces for cell colonization: They are usually prepared by plasma polymerization of alkyl amine monomers. But in a plasma reaction, there is considerable fragmentation of the original compound and a wide range of different functional groups are incorporated in the system; the entrapment of radicals into plasma polymers leads to the reactive incorporation of oxygen on subsequent exposure to air and therefore, primary amine groups decrease with time, and the oxygen/carbon ratio observed by XPS determination increase considerably with time.

Aknowledgments.

The authors thanks to Francisco G, Benjamin Leal, Luz Maria Moya and Luis Miguel Valdez, from ICN UNAM for technical assistance and DGAPA UNAM, grant IN200116 for financial support.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Polimerización en Emulsión de Acetato de Vinilo a Contenido de Sólidos Bajo Empleando PVA como Estabilizante

Gabriela Rocha Botello¹, Roberto Olvera Guillén¹, **Jorge Herrera Ordóñez^{2,*}**, Kevin Pérez Zaragoza¹, Martha Cruz Soto¹

¹Universidad del Valle de México Campus Querétaro, Blvd. Juriquilla 3000, Juriquilla, Querétaro, Mexico

²Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla, Querétaro, Qro.

*Email: jorge_ho67@hotmail.com

Resumen: En este trabajo se estudia la cinética de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo por lotes a 60°C, a bajas concentraciones iniciales de monómero M_0 , con la finalidad de conocer mejor las condiciones que permitan obtener tamaños de partícula de unas cuantas decenas de nanómetros. Se observó que existe una diferencia muy importante en tamaño y número de partículas dependiendo de si se está bajo condiciones de avidez o inundación de monómero. Se discute el efecto de estos escenarios en el tamaño de partícula así como también las implicaciones de la consistencia de las predicciones de la ecuación de Smith y Ewart con los datos experimentales, que usualmente no ocurre para este monómero.

Introducción

La polimerización en emulsión es un método de polimerización vía radicales libres muy empleado para la producción de partículas submicroscópicas. Puesto que la dispersión obtenida (látex) emplea como fase continua agua, este tipo de productos son ambientalmente más deseables que aquellos que emplean solventes orgánicos. Sus usos son diversos: en la formulación de pinturas y recubrimientos, adhesivos, aditivos en productos para la industria de la construcción como concreto, estucos, pegazulejo, etc. Los principios científicos para producir toneladas de látex de estos productos industriales son los mismos que para producir látex a menor escala, pero de mayor valor agregado y de utilidad en aplicaciones biomédicas *in vitro* e *in vivo*, aunque claro en estos casos se emplean condiciones de reacción más controladas y para el caso de aplicaciones *in vivo* se está restringido a materiales biocompatibles y, deseablemente, también biodegradables. El poli-acetato de vinilo (poli-VAc) y el poli-alcohol vinílico (PVA) cumplen con estas características, de aquí la motivación para estudiar la cinética de la polimerización del VAc empleando como estabilizante PVA y persulfato de amonio (APS) como iniciador. El objetivo es tener un grado mejor de conocimiento del efecto de las concentraciones iniciales de monómero, tensoactivo e iniciador en la evolución y valor final de la conversión de monómero, número y tamaño de partículas. Esta última característica es clave para el tipo de aplicación biomédica en la que se utilizarán las nanopartículas obtenidas. El presente estudio se enfoca a la obtención de partículas nanométricas, razón por la cual se eligió una concentración global de monómero baja que diera lugar a un látex de bajo contenido de sólidos y tamaños de partícula del orden de 10^1 nm. Existen reportes en la literatura de este sistema de polimerización, pero emplean concentraciones elevadas de monómero que dan lugar a tamaños mayores de partícula.

Materiales y métodos

Reactivos: se emplearon VAc ($\geq 99\%$), PVA ($M_w=13,000$ a $23,000$; grado de hidrólisis=87 a 89%) y APS ($\geq 98\%$) como monómero, estabilizante e iniciador, respectivamente, todos del proveedor Sigma-Aldrich. Se empleó una columna empacada (Sigma-Aldrich, #Catálogo 306312) para eliminar el inhibidor (hidroquinona) del monómero.

Mediciones de tensión interfacial (\square): se realizaron estas mediciones a 60 °C a diferentes concentraciones de PVA para determinar la concentración micelar crítica (CMC) del PVA. Se utilizó el método del anillo de Du Nouy empleando un tensiómetro digital manual Sigma 703 de KSV Instruments. Como fase orgánica (la fase superior) se empleó acetato de etilo, la cual es la molécula saturada análoga a la molécula de VAc,

ya que si se emplea la segunda puede ocurrir polimerización alterando las mediciones. Para la fase acuosa (la fase inferior) se utilizó agua destilada.

Polimerizaciones: se realizaron en un reactor automático Atlas-Syrris con control de temperatura (60 °C) y velocidad de agitación (200 rpm) por computadora. Se estudio el efecto de la concentración inicial de monómero (M_0). El procedimiento es el convencional para este tipo de polimerizaciones, ver por ejemplo (Carro et al., 2010); el volumen de la mezcla de reacción fue de 1 l. Se tomaron muestras de reacción a intervalos de tiempo convenientes para cubrir todo el intervalo de conversión, que se emplearon para la determinación gravimétrica de la conversión y distribución de tamaño de partícula (DTP) por dispersión de luz. A partir de la DTP se calcula el tamaño promedio en número y el número de partículas (N) como lo reportan Carro et al. (2010).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados de las mediciones de γ en función de la concentración de PVA. La intersección de las rectas muestra que el valor de la concentración micelar crítica (CMC) del tensoactivo es de 3.9 g/l.

El valor de S_0 empleado en las polimerizaciones fue de 10 g/l, por lo que se está por arriba de la CMC del tensoactivo; es decir, se tiene presencia de micelas al inicio de todas las polimerizaciones estudiadas en este trabajo.

En las Figuras 2 y 3, se muestra el efecto de M_0 en la evolución del diámetro no-hinchado (d_{No-h}) y del número (N) de partículas, respectivamente. Se emplearon tres valores de M_0 : 6, 12 y 40 g/L_{agua}. Como puede observarse en la Figura 2, para las menores concentraciones de monómero ($M_0=6$ y 12 g/L_{agua}), el valor del diámetro se mantiene inicialmente en valores que son un orden de magnitud por abajo de los valores de la corrida efectuada con $M_0=40$ g/L_{agua}. Después de unos 10 minutos aproximadamente se dispara el diámetro llegando a valores que, aunque siguen siendo menores que los diámetros obtenidos en la otra corrida ($M_0=40$ g/L_{agua}), son del mismo orden de magnitud. Las correspondientes evoluciones de N para esas dos corridas (ver Figura 3), muestran que el valor de este parámetro se incrementa inicialmente en un orden de magnitud por encima de los valores de la corrida con $M_0=40$ g/L_{agua}, llega a un máximo y después disminuye hasta un valor del mismo orden de magnitud que esta última. La disminución de N nos indica que el disparo del diámetro antes referido es causado por coagulación limitada. Puesto que N crece a valores relativamente elevados y que la coagulación de partículas es proporcional a N^2 , entonces era de esperarse que haya ocurrido coagulación limitada. Lo que falta por explicar es porque la nucleación de partículas es tan marcada en esas dos corridas con el menor contenido inicial de monómero.

De acuerdo con Smith y Ewart (1948), para el caso de nucleación micelar el valor de N al final de la etapa de nucleación en un sistema de polimerización en emulsión coloidalmente estable (es decir, si no existe coagulación de partículas) está dado por:

$$N = 0.37 \left(\frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S_0)^{3/5} \quad (1)$$

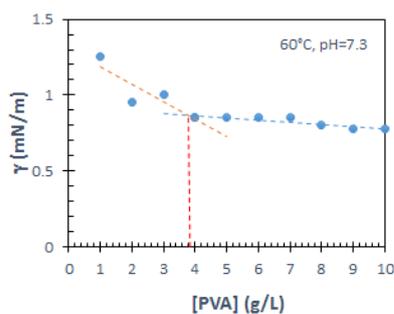


Figura 1. Tensión interfacial (γ) agua-acetato de etilo en función de la concentración de tensoactivo (S), a la temperatura y pH indicados. Tensoactivo: poli-alcohol vinílico (PVA).

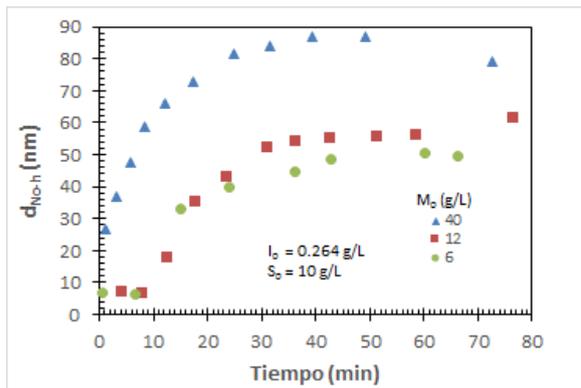


Figura 2. Efecto de la concentración inicial de monómero ($[M]_0$) en la evolución del diámetro no-hinchado (d_{No-h}) de partículas a 60°C , para las concentraciones iniciales de tensoactivo (S_0) e iniciador (I_0) indicados. Todas las concentraciones son en g/l_{agua} . Monómero: acetato de vinilo, tensoactivo: PVA; iniciador: persulfato de amonio.

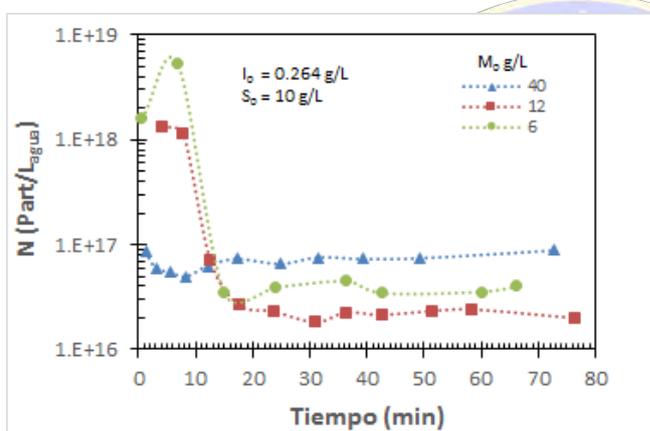


Figura 3. Efecto de la concentración inicial de monómero (M_0) en la evolución del número de partículas (N) a 60°C , para las concentraciones iniciales de tensoactivo (S_0) e iniciador (I_0) indicados. Todas las concentraciones son en g/l_{agua} . Monómero: acetato de vinilo, tensoactivo: PVA; iniciador: persulfato de amonio.

Donde μ , ρ_s , y a_s son la velocidad de crecimiento volumétrico de una partícula, la rapidez de generación de radicales por descomposición del iniciador y el área específica del tensoactivo. Como puede verse en la ecuación, el valor de N es proporcional a $[I]_0^{2/3}$ y $[S]_0^{5/3}$. La dependencia de N con $[M]_0$ está implícita en μ , que se calcula con la siguiente expresión

$$\mu = \frac{dv}{dt} = \frac{k_p \phi_m}{(1-\phi_m)} \left(\frac{\bar{n}}{N_A} \right) \left(\frac{d_{mon}}{d_{pol}} \right) \quad (2)$$

Donde k_p , ϕ_m y \bar{n} , son el coeficiente de propagación, la fracción volumen de monómero local y el número promedio de radicales en las partículas. N_A es el número de Avogadro. Las densidades de polímero y monómero son, respectivamente, d_p y d_m . Mientras haya suficiente monómero en el medio, el valor de ϕ_m corresponderá a su valor de saturación ϕ_m^{sat} , esto es, $\phi_m = \phi_m^{sat}$, lo que se conoce como condiciones de inundación de monómero en la que una parte de éste se encuentra saturando el agua, otra se encuentra hinchando las partículas de polímero y micelas hasta su valor de saturación, y el resto del monómero (el exceso) se encuentra en forma de gotas cuyo tamaño, normalmente micrométrico, depende de la velocidad de agitación en el reactor. En ausencia de agitación el exceso de monómero da lugar a separación de fases.

Cuando no existe suficiente monómero en el medio para saturar las partículas y micelas, entonces $\phi_m < \phi_m^{sat}$, lo que se conoce como condiciones de avidez de monómero. Resulta obvio entonces que, de acuerdo a la ec.(2), μ tiende a ser menor bajo condiciones de avidez que bajo condiciones de inundación y por lo tanto,

de acuerdo a la ec.(1), se obtienen más partículas bajo condiciones de avidez que bajo condiciones de inundación. Este comportamiento ha sido verificado experimentalmente por Sajjadi et al. (2001). Puesto que las polimerizaciones en las que N es un orden de magnitud mayor se realizaron con concentraciones de monómero ($M_0=6$ y 12 g/L_{agua}) que son menores que la solubilidad del VAc en agua (18 g/L), es claro que dichas polimerizaciones se efectuaron bajo condiciones de avidez y la corrida para $M_0=40$ g/L_{agua}, se efectuó bajo condiciones de inundación. Las condiciones de avidez iniciales, en este caso corresponden a sistema en microemulsión en el que no hay presencia de gotas de monómero micrométricas, solo micelas nanométricas hinchadas con VAc; esto corrobora porque al inicio de la polimerización la mezcla era traslúcida.

Por otra parte, es bien sabido que las micelas en un sistema de polimerización en emulsión convencional desaparecen principalmente porque el tensoactivo que las forma migra a las partículas en crecimiento. Pero al disgregarse las micelas no solo liberan tensoactivo sino también monómero, por lo que no solo actúan como sitios de nucleación y reserva de tensoactivo, como actúan como reserva de monómero de tal manera que al menos durante corto lapso al inicio de la polimerización pueden mantener saturadas a las partículas. Con base en esta consideración, se estimó ϕ_m con la conocida ecuación de Morton empleando el tamaño inicial de partícula.

El valor de \bar{n} se estimó a partir de la expresión de la rapidez de polimerización,

$$M_0 \frac{dx}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} N (PM)_{mon} / N_{Avog} \quad (3)$$

Donde x es la conversión, $[M]_p$ la concentración molar de monómero en el interior de las partículas y PM_{mon} el peso molecular del monómero. El valor de \bar{n} se obtiene despejándolo de la ec.(3). El valor de dx/dt se obtiene derivando los datos iniciales de la curva experimental x vs t , el valor de $[M]_p$ se calcula del valor de ϕ_m estimado con la ec. de Morton; los demás parámetros son conocidos. En la Tabla 1 se muestran los valores de ϕ_m y \bar{n} obtenidos este trabajo y que se sustituyeron en la ec.(1) para estimar N cuyos resultados se muestran en la Figura 4, donde puede apreciarse la consistencia entre la ecuación de Smith y Ewart y los resultados experimentales.

Tabla 1. Valores de ϕ_m y \bar{n} obtenidos este trabajo

M_0 (g/l _{agua})	ϕ_m^{sat}	\bar{n}_{prom}
6	0.325	0.00243
12	0.471	0.02825
40	0.688	0.02934

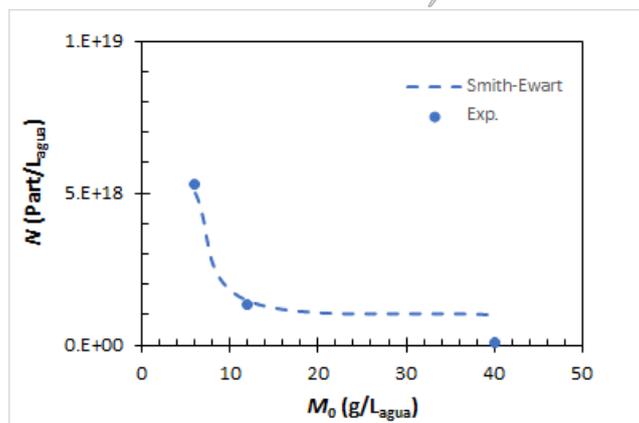


Figura 4. Efecto de la concentración inicial de monómero M_0 en el número de partículas. Línea discontinua: estimación teórica empleando la ecuación de Smith y Ewart. Símbolo: resultados experimentales.

Con estos resultados es posible plantear una explicación al alto valor de N obtenido para las menores concentraciones de monómero ($M_0=6$ y 12 g/L_{agua}). Como se mencionó anteriormente, las micelas

desaparecen principalmente porque el tensoactivo que las forma migra la superficie de las partículas que crecen en número y tamaño. Por lo tanto, cuanto más rápido crezcan las partículas, más rápido desaparecen las micelas y entonces el valor de N es relativamente menor, como es el caso de la corrida con $M_0=40$ g/L_{agua}, en el que la fracción volumen de monómero ϕ_m y número promedio de radicales en las partículas es mayor. Por el contrario, si las partículas crecen lentamente porque ϕ_m y \bar{n} son menores, entonces las micelas tardan más en desaparecer quedando disponibles para formar más partículas.

Llama la atención la mencionada consistencia entre la ecuación de Smith y Ewart y los resultados experimentales obtenidos en este trabajo ya que se acepta ampliamente que existen diferencias muy significativas cuando se emplean monómeros con mucho mayor solubilidad en agua que el estireno, como es el caso del VAc. Probablemente la clave sea que aquí se tomaron los valores de N aproximadamente al final de la etapa de nucleación, que ocurre a etapas tempranas de la polimerización, en contraste con los trabajos reportados en la literatura en los que basan su análisis en valores de N al final de la polimerización, que no necesariamente corresponde al valor de N al final de la nucleación ya que puede ocurrir coagulación limitada. Concomitantemente, en este trabajo se emplean concentraciones bajas de monómero, lo que favorece la estabilidad coloidal del sistema. Será necesario un estudio experimental más extenso para validar esta hipótesis.

Conclusiones

Se estudio el efecto de la concentración inicial de monómero M_0 en la cinética de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Se encontró que al limitar (reducir) M_0 hasta valores por debajo de la solubilidad del monómero en agua se está (obviamente) bajo condiciones de avidez que favorecen la obtención de partículas de tan solo unas cuantas decenas de nanómetros. Sorprende la consistencia de las estimaciones del número de partículas N con los datos experimentales para VAc, considerando que para este monómero se reportan diferencias muy importantes. Se propone que probablemente un factor clave tiene que ver con elegir datos de N a etapas tempranas de la polimerización en lugar del final de la misma, como comúnmente se reporta en la literatura.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de este proyecto por parte de la Universidad Nacional Autónoma de México a través del proyecto PAPIIT IA103717.

Referencias

- Carro S., Herrera-Ordóñez J., Castillo-Tejas J.; (2010); *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 48, 3152-3160.
- Sajjadi S.; (2001); *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 39, 3940-3962.
- Smith W.V., Ewart R.H.; (1948); *J Chem Phys*, 16, 592-599.

Similarities between homopolymers and triblock copolymers derived from poly(ϵ -caprolactone) (PCL) macrodiols (HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH) and their poly(ester-ether-urethanes): synthesis and characterization

José Eduardo Báez^{1*}, Ángel Marcos-Fernández² and Rodrigo Navarro²

¹Department of Chemistry, University of Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto. México. e-mail: jebaez@ugto.mx.

² Department of Polymer Physics, Elastomers and Applications Energy, Institute of Polymer Science and Technology, CSIC, C/Juan de la Cierva, 28006 Madrid, Spain.

Abstract

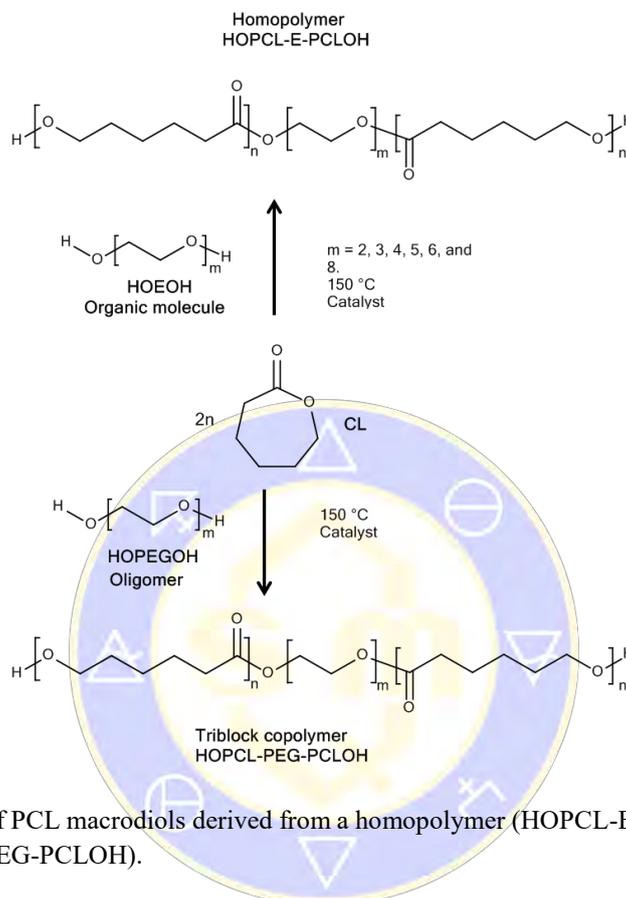
Ether group (E) diols [HO(CH₂CH₂)_mOH, m = 2, 3, 4, 5, 6, and 8] and polyethylene glycol (PEG) [HO(CH₂CH₂)_mOH] were used as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of the ϵ -caprolactone (CL) catalyzed by ammonium decamolybdate to synthesize the poly(ϵ -caprolactone) (PCL) macrodiols such as HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH, respectively. The effect of the ether group (E) or PEG on the crystallinity of the PCL segments (x_{PCL}) in the HOPCL-E-PCLOH homopolymer and HOPCL-PEG-PCLOH triblock copolymer was evidenced, respectively, where a weight percent of E or PEG was inversely proportional to the x_{PCL} ; this effect was explained due to the ether segments are causing a partial disruption of the crystalline domain of the PCL. A couple of species of poly(ester-ether-urethanes) (PEU) derived from HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH with 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) were prepared and showed an elastomeric behavior.

Introduction

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) is a biodegradable aliphatic polyester that is preferentially synthesized by ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (CL) (Scribanti et al. 2016 and Yao et al. 2014). The ingredients involved in the ROP of CL are a monomer (CL), initiator, and catalyst (Báez et al. 2013). One important characteristic during the synthesis of the PCL is that the use of a solvent can be avoided (green chemistry) by bulk polymerization at elevated temperatures upper of the regular melting point of PCL (> 60 °C) (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016). In the ROP of CL the initiator is the responsible of the functionality of the PCL, it means alcohol [ROH] (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016), diol [HOROH] (Báez et al. 2006), triol [HOR(OH)₂] (Meier et al. 2004), and tetraol [(HO)₂R(OH)₂] (Choi et al. 2005) can produce α -hydroxy PCL (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016), α,ω -hydroxy telechelic PCL (or PCL diol) (Báez et al. 2006), PCL triol (Meier et al. 2004 and Brzeska et al. 2017), and PCL tetraol (Choi et al. 2005), respectively. Important functionality is the PCL diol (HOPCLOH), PCL diol is the precursor of a family called poly(ester-urethanes) (PEU) that can be used potentially in a biomedical area (Lin et al. 2015 and Ma et al. 2011). One route to synthesize the PCL diol is using an ether diol (E) as an initiator, such as ethylene glycol [HOCH₂CH₂OH] (Ping et al. 2005), diethylene glycol [HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OH] (Lin et al. 2015), etc. obtaining the PCL diol with an ether group in the main chain (HOPCL-E-PCLOH) (Lin et al. 2015).

The significance of this work is to understand the effect of the ether groups on the macrodiols derived from HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH (that usually had been synthesized and reported in different potentials applications (Hlaváč et al. 2018 and Yin, et al. 2015)) due to their similarities regarding ether functional groups and polyethylene glycol segment. Recently, in our research we explored the differences and similarities between homopolymers and diblock copolymers (Báez et al. 2017). The topic of this work is a comparison between two different polymeric species with one factor in common, the ether segment: 1) ether group (E) diols as initiators HO(CH₂CH₂O)_xH (where x = 2, 3, 4, 5, 6, and 8) in the synthesis of the HOPCL-E-PCLOH homopolymer and 2) polyethylene glycol (PEG) as macroinitiators HO(CH₂CH₂O)_mH in the preparation HOPCL-PEG-PCLOH triblock copolymer. In this sense, a simple question can illustrate our interest in this contribution: How is the effect of the E or PEG segment on the homopolymer (HOPCL-

E-PCLOH) or triblock copolymer (HOPCL-PEG-PCLOH)? (Scheme 1) To our knowledge, a comparison between homopolymers and triblock copolymers derived from PCL and ether groups (or PEG) has not been reported. Additionally, all polymeric species were characterized using different analytical techniques such as ^1H NMR, FT-IR, GPC, and DSC.



Scheme 1. Synthesis of PCL macrodiols derived from a homopolymer (HOPCL-E-PCLOH) and a triblock copolymer (HOPCL-PEG-PCLOH).

Results and discussion

A family of six different molecules derived from ether group (E) diols—such as ethylene glycol $[\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}]$, where $m = 2, 3, 4, 5, 6,$ and 8] (HOEOH) were used as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (CL) in the presence of decamolybdate anion as catalyst under bulk polymerization at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min (Scheme 1). After the reaction time, a high conversion (99 %) was obtained (Table 1). Therefore, the values of the degree of polymerization (DP) calculated by end-group analysis (^1H NMR) $[\text{DP}_{(\text{NMR})}]$ were similar to $\text{DP}(\text{calcd})$ (obtained by monomer and initiator feed), so, this is evidence of control of polymerization. In the same way, the number average molecular weight (M_n) $M_n(\text{NMR})$ is close to $M_n(\text{calcd})$. Thus, all the initiators acted as transfer agent during the polymerization. It is well known that in the ROP of CL different types of alcohol or diol are transfer agents in the presence of a metallic catalyst (Báez et al. 2006 and Erdagi et al. 2016). To have a better perspective of the effect of ether groups (E) substituents (with low MW) on the α,ω -hydroxy telechelic poly(ϵ -caprolactone) (HOPCL-E₄₋₁₆-PCLOH), a low value of $\text{DP} \sim 10$ was synthesized, where $\text{DP}(\text{calcd}) = \text{CL}/\text{initiator}$. From HOPCL-E₄-PCLOH to HOPCL-E₁₆-PCLOH the weight percent (wt. %) of the E inserted in the PCL main chain was from 8 to 24 %, these percentages are important due to involving a factor to compare with polyethylene glycol (PEG) segment in triblock copolymers (HOPCL-PEG-PCLOH). The values of $M_n(\text{GPC})$ are visualized, it is evident that the $M_n(\text{GPC})$ is higher than $M_n(\text{calcd})$ or $M_n(\text{NMR})$; approximately, with the double value of the $M_n(\text{calcd})$, which is attributed to the polystyrene standards used in the calibration curve, additionally, the polydispersity of the HOPCL-E-PCLOH ($M_w/M_n = 1.27\text{--}1.47$) was moderate.

Conclusions

Oligomers of the poly(ϵ -caprolactone) (PCL) macrodiols derived from homopolymers (HOPCL-E-PCLOH) and triblock copolymers (HOPCL-PEG-PCLOH) with two distinct types of substitution such as ether group (E), and polyethylene glycol (PEG) were synthesized to understand the effect of the ether substituents on their physical properties. Similarities between HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH in the NMR spectra and thermal properties were found. An evident effect of the E on the HOPCL-E-PCLOH was observed decreasing the crystallinity of the PCL segments at similar value of the degree of polymerization ($DP \sim 10$), the same effect for the PEG on the HOPCL-PEG-PCLOH was observed, this effect was explained due to the ether segments are causing a partial disruption of the crystalline domain of the PCL. Both types of macrodiols were used to synthesize poly(ester-ether-urethanes) (PEU) derived from 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), where the films of PEU showed a similar elastomeric behavior for the two species.

References

- Báez JE, Marcos-Fernández A, Galindo-Iranzo P (2011) On the effect of alkyl end group in poly(ϵ -caprolactone) oligomers: preparation and characterization. *Polym Plast Technol Eng* 50: 839-850.
- Báez JE, Marcos-Fernández A, Lebrón-Aguilar R, Martínez-Richa A (2006) A novel route to α,ω -telechelic poly(ϵ -caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion. *Polymer* 47:8420-8429.
- Báez JE, Marcos-Fernández A, Martínez-Richa A, Galindo-Iranzo P (2017) Poly(ϵ -caprolactone) diols (HOPCLOH) and their poly(ester-urethanes) (PEUs): the effect of linear aliphatic diols [HO-(CH₂)_m-OH] as initiators. *Polym Plast Technol Eng* 56: 889-898.
- Báez JE, Martínez-Rosales M, Martínez-Richa A (2003) Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion. *Polymer* 44: 6767-6772.
- Báez JE, Ramírez-Hernández A, Marcos-Fernández A (2011) The effect of trifluoroacetic anhydride on poly(ϵ -caprolactone) (PCL) oligomers. *Int J Polym Anal Charact* 16:377-389.
- Báez JE, Zhao R, Shea KJ (2017) Synthesis of poly(methylene-*b*- ϵ -caprolactone) and poly(ϵ -caprolactone) with linear alkyl end groups: synthesis, characterization, phase behavior, and compatibilization efficacy. *Ind Eng Chem Res* 56:10366-10383.
- Bai J, Wu N, Wang Y, Li Q, Wang X, Zhang L (2016) Triblock and pentablock copolymerizations of ϵ -caprolactone with L-lactide catalyzed by N-heterocyclic carbene. *RSC Advances* 6: 108045-108050.
- Brzeska J, Morawska M, Sikorska W, Tercjak A, Kowalczyk M, Rutkowska M (2017) Degradability of cross-linked polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate and modified with polylactide. *Chem Pap* 71: 2243-2251.
- Choi J, Kim IK, Kwak SY (2005) Synthesis and characterization of a series of star-branched poly(ϵ -caprolactone)s with the variation in arm numbers and lengths. *Polymer* 46: 9725-9735.
- Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C (1972) Thermodynamics of fusion of poly- β -propiolactone and poly- ϵ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. *Eur Polym J* 8:449-463.
- Erdagi SI, Doganci E, Uyanik C, Yilmaz F (2016) Heterobifunctional poly(ϵ -caprolactone): synthesis of α -cholesterol- ω -pyrene PCL via combination of ring-opening polymerization and "click" chemistry. *React Funct Polym* 99: 49-58.
- Guo F, Guo D, Zhang W, Yan Q, Yang Y, Hong W, Yang G (2017) Preparation of curcumin-loaded PCL-PEG-PCL triblock copolymeric nanoparticles by a microchannel technology. *Eur J Pharma Sci* 99:328-327.

Hlaváč D, Klushina D, Tokarský J (2018) Interaction of antitumoral drug erlotinid with biodegradable triblock copolymers: a molecular modeling study. Chem Pap 72:2023-2034.

Lin C-Y, Hsu S-H (2015) Fabrication of biodegradable polyurethane microspheres by a facile and green process. J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater 103B:878-887.

Ma Z, Hong Y, Nelson DM, Pichamuthu JE, Leeson CE, Wagner WR (2011) Biodegradable polyurethane ureas with variable polyester or polycarbonate soft segments: effects of crystallinity, molecular weight, and composition on mechanical properties. Biomacromolecules 12:3265-3274.

Meier MM, Kanis LA, de Lima JC, Pires ATN, Soldi V (2004) Poly(ϵ -caprolactone triol) as plasticizer agent for cellulose acetate films: influence of the preparation procedure and plasticizer content on the physico-chemical properties. Polym Adv Technol 15:593-600.

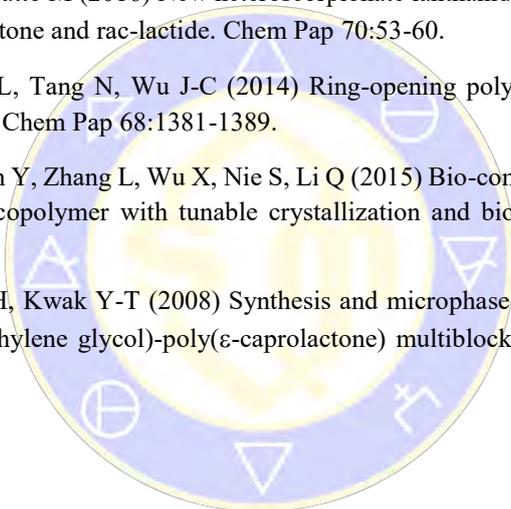
Ping P, Wang W, Chen X, Jing X (2005) Poly(ϵ -caprolactone) polyurethanes and its shape-memory property. Biomacromolecules 6:587-592.

Scribanti A, Bortoluzzi M, Gatto M (2016) New heteroscorpionate lanthanide complexes for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and rac-lactide. Chem Pap 70:53-60.

Yao L-H, Shao S-X, Jiang L, Tang N, Wu J-C (2014) Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone catalyzed by Brønsted acids. Chem Pap 68:1381-1389.

Yin G, Zhao D, Wang X, Ren Y, Zhang L, Wu X, Nie S, Li Q (2015) Bio-compatible poly(ester-urethane)s based on PEG-PCL-PLLA copolymer with tunable crystallization and biodegradation properties. RSC Advances 5: 79070-79080.

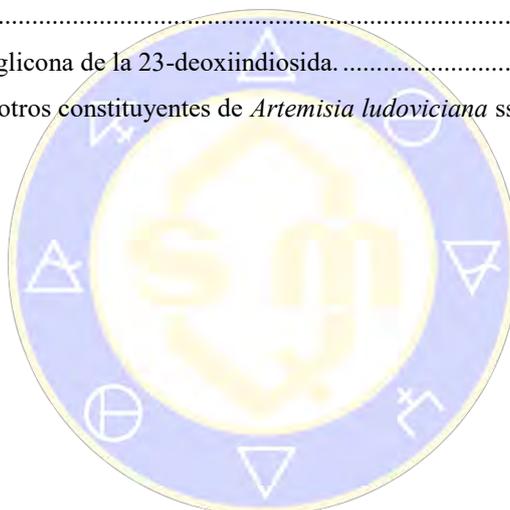
You JH, Choi S-W, Kim J-H, Kwak Y-T (2008) Synthesis and microphase separation of biodegradable poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) multiblock copolymer films. Macromol Res 16: 609-613.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Contenido

Efecto analgésico y anti-inflamatorio de <i>Randia aculeata</i> L. var. <i>aculeata</i> “cruetillo” en un modelo murino.	661
Efecto repelente de un gel con extracto de acuyo (<i>Piper auritum</i>) contra las picaduras de <i>Aedes aegypti</i>	665
Purificación, caracterización y evaluación antimicrobiana de saponinas de <i>Agave applanata</i>	668
Análisis químico y determinación de la actividad antifúngica de <i>Artemisia ludoviciana</i> subsp. <i>mexicana</i>	671
Synthesis and Structure of mono, di, tri and tetra benzylated curcuminoids.	675
Síntesis de nuevas saponinas 22-oxocolestánicas.	679
A Regioselective Synthesis of Lutein Monoesters	683
Constituyentes químicos de una población de <i>Mikania cordifolia</i> y análisis comparativo del contenido metabólico de la especie	686
Síntesis de derivados de la aglicona de la 23-deoxiindiosida.	689
Lactonas sesquiterpénicas y otros constituyentes de <i>Artemisia ludoviciana</i> ssp. <i>mexicana</i> (Estafiate) ...	692



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto analgésico y anti-inflamatorio de *Randia aculeata* L. var. *aculeata* “crucecillo” en un modelo murino.

Luis Orlando García Juárez², Rosa Virginia García Rodríguez¹, Rodrigo Rafael Ramos Hernández¹, Francisco Emmanuel García Medina², Candelaria Galván Colorado², Ivette Bravo Espinoza¹, Alberto Sánchez Medina¹, Ángel Rafael Trigos Landa³, Fernando Rafael Ramos Morales¹.

¹Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica, Luis Castelazo Ayala s/n, Col. Industrial Animas, 91190, Xalapa, Ver. Universidad Veracruzana.

²Facultad de Química Farmacéutica Biológica, Circuito Gonzálo Aguirre Beltrán S/N, Zona Universitaria, Xalapa, Ver.

³Instituto de Ciencias Básicas, Luis Castelazo Ayala s/n, Col. Industrial Animas, 91190 Xalapa, Ver. Universidad Veracruzana,

Autor principal: Fernando Rafael Ramos Morales frames@uv.mx

Autor expositor: Luis Orlando García Juárez l.orlandoqfb@gmail.com

Resumen

El proceso inflamatorio se asocia a enfermedades que disminuyen la calidad de vida de los pacientes, debido en parte a alguna de sus manifestaciones, como el dolor. Los fármacos empleados para tratar cuadros de inflamación y dolor, presentan en su mayoría, efectos indeseables; es importante la búsqueda de nuevos compuestos antiinflamatorios-analgésicos con menores efectos adversos. En este estudio, se determinó la actividad analgésica-antiinflamatoria en el modelo de formalina en ratón de los extractos orgánicos (hexano, cloroformo, etanol sucesivo, etanol directo y acuoso). El extracto acuoso mostró hasta un 69% y 66 % de inhibición de dolor e inflamación respectivamente, mientras que el segundo mejor tratamiento fue el extracto clorofórmico mostrando un 66 % y 63% de inhibición de dolor e inflamación respectivamente.

Introducción

La inflamación es una respuesta inespecífica a las agresiones del entorno y esta generada por los agentes inflamatorios. La relación de dolor e inflamación se da después de la lesión del tejido o el daño a los nervios; cuando sucede el daño, las neuronas a lo largo de la vía nociceptiva pueden mostrar una mayor sensibilidad y capacidad de respuesta. Una variedad de eventos y agentes pueden contribuir a esta sensibilización, incluida la liberación de mediadores inflamatorios (como las citocinas o las prostaglandinas) o la liberación de sustancias algésicas de las células dañadas. Las citoquinas y las prostaglandinas son importantes mediadores de la inflamación que también tienen un efecto sobre el dolor y los nociceptores. Las citoquinas tienen influencia sobre las neuronas sensoriales y pueden actuar directamente sobre los nociceptores o indirectamente al estimular la liberación de prostaglandinas, que se consideran agentes sensibilizantes y en algunos casos activan directamente los nociceptores.

El proceso inflamatorio se asocia a enfermedades que disminuyen la calidad de vida de los pacientes; debido en parte a alguna de sus manifestaciones, como el dolor. Los fármacos empleados para tratar cuadros de inflamación y dolor, presentan en su mayoría, efectos indeseables que se acentúan con el uso prolongado de los mismos; por lo cual, es importante la búsqueda de nuevos compuestos con actividad antiinflamatoria y/o analgésica pero con menores efectos adversos. Históricamente, las plantas han sido un recurso importante para el descubrimiento de nuevas moléculas con potencial biológico. En ese contexto, al menos 1,328 nuevos compuestos derivados de plantas se han reportado de 1997 a 2014, motivo que hace importante la continuación de la búsqueda de componentes químicos en plantas biológicamente activos (1). De manera particular, en este trabajo se utilizó la planta *Randia aculeata* L var. *aculeata*, esta es una planta de la familia Rubiaceae, conocida comúnmente como crucecillo debido a su flor en forma de cruz (2). Esta especie en México crece particularmente en el estado de Veracruz y de manera tradicional se realiza un preparado con alcohol de caña o vino jerez con los frutos secos para contrarrestar los efectos de la picadura

de serpientes venenosas. Igualmente se le ha asociado como coadyuvante en afecciones como el dolor, inflamación, cáncer, diabetes, entre otras (3). Existen reportes donde se concluye que el extracto del fruto de esta planta posee efecto antinociceptivo o de modulación en modelo de contorsiones en ratas (4). El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad inflamatoria del extracto de la planta, ya que hay una estrecha relación entre dolor e inflamación como se mencionó anteriormente.

Materiales y métodos

Obtención de los extractos

Se realizaron los extractos utilizando catorce frutos secos de crucetillo. Los frutos se pulverizaron mecánicamente para posteriormente hacer las extracciones sucesivas con 2 litros de distintos disolventes orgánicos (hexano, cloroformo y etanol) adicionalmente se realizó un extracto acuoso por decocción y otro con alcohol de caña directo, simulando la forma tradicional de preparar el extracto.

Evaluación del efecto analgésico y antiinflamatorio

Para la evaluación del efecto analgésico y antiinflamatorio del crucetillo, se utilizaron ratones de la cepa CD1 con una $n=6$ por cada grupo. Los extractos (200 mg/kg) e ibuprofeno (100 mg/kg) se administraron vía oral 30 min antes de inducir el dolor inflamatorio con formalina al 5%. La alodinia se registró cada 5 min por 1 h, y la inflamación se midió durante las primeras 5 h y cada 24 h durante 1 semana. El análisis estadístico se llevo a cabo mediante ANOVA de una vía con una prueba post hoc de Tukey.

Resultados

Los resultados para el estudio llevado a cabo en relación a la actividad analgésica son mostrados en la Figura 1.

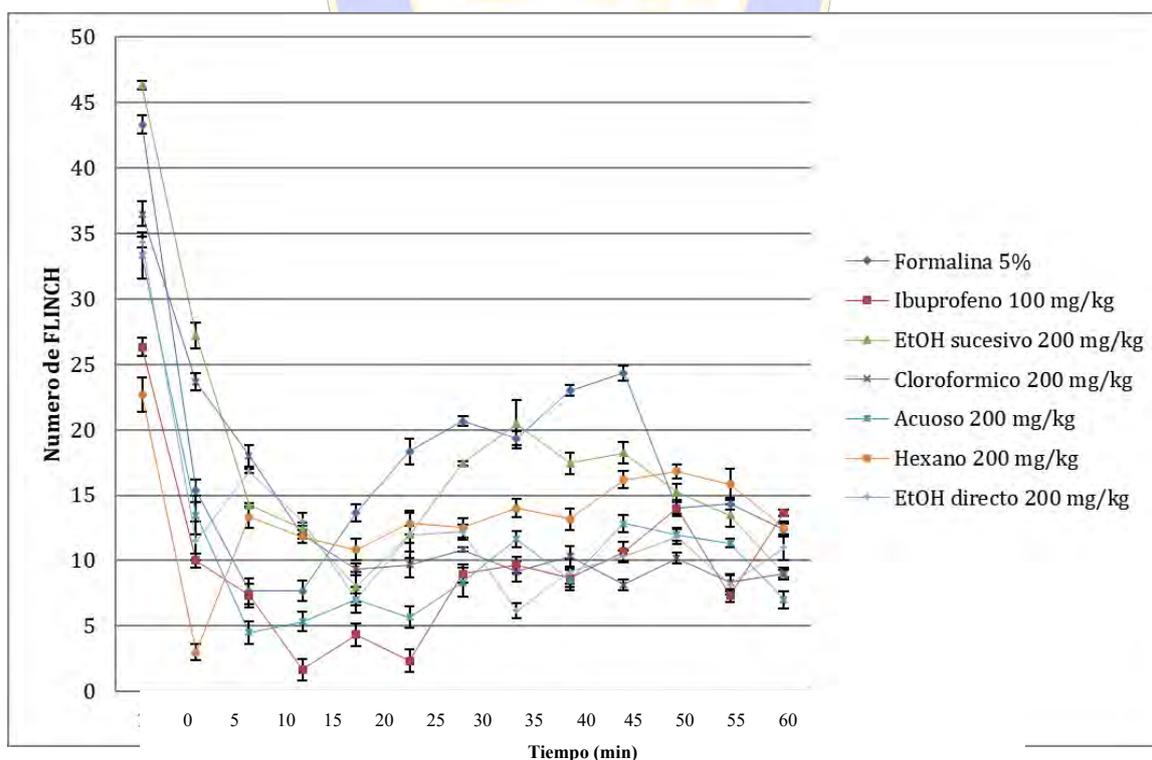


Figura 1. Resultados obtenidos a partir de la medición de alodinia durante 60 minutos. Se muestran los números de flinch/min de cada uno de los extractos y el control farmacológico (ibuprofeno 100 mg/kg). ANOVA de una vía post hoc Tukey $P \leq 0.05$.

Complementariamente, para evaluar el efecto antiinflamatorio se realizó la medición de la pata derecha, la cual es la pata sin formalina, de los ratones inoculados previamente y los resultados se muestran en la Figura 2.

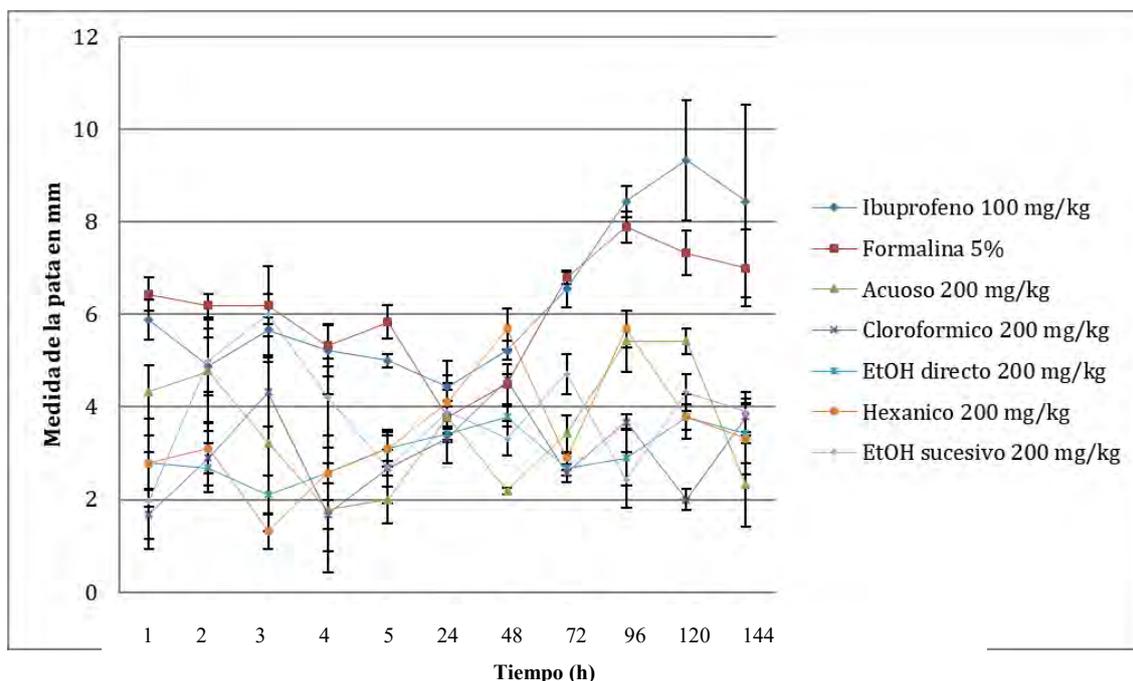


Figura 2. Grafica que muestra el efecto antiinflamatorio en el modelo de formalina. ANOVA una vía post hoc Tukey $P \leq 0.05$.

Discusión

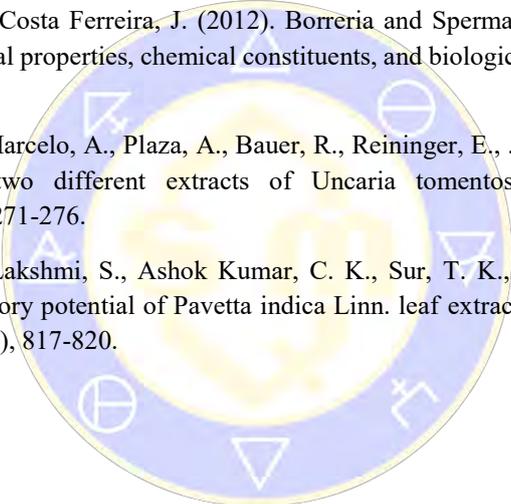
El efecto observado de los extractos en este trabajo concuerda con los ya reportados anteriormente respecto a la analgesia, ya que se reporta que el extracto etanólico de frutos de la planta ejerce un efecto antinociceptivo en ratas (4). Además, es bien sabido que diversas plantas de la familia Rubiaceae poseen actividad antiinflamatoria y analgésica, ejemplo de ello son los extractos de las especies de *Spermacoce*, reportados como potentes agentes antiinflamatorios (5). También la comúnmente llamada “uña de gato” mostró efecto antiinflamatorio en el modelo del edema inducido con carragenina a través de la inhibición de NF-kB y la inhibición de las ciclooxigenasa -1 y -2 (6). *Pavetta indica* Linn., perteneciente a la misma familia, fue evaluada en diferentes modelos de inflamación como edema inducido por carragenina, histamina y dextrano. En todos los modelos evaluados mostró inhibición de hasta 48 % similar a indometacina, un fármaco popularmente utilizado como antiinflamatorio (7). Esto demuestra que la familia Rubiaceae posee efecto antiinflamatorio y analgésico y *randia aculeata* no es excepción. A pesar de que esta familia ha sido extensamente estudiada, hay poca o nula información acerca del efecto antiinflamatorio del crucetillo. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo observamos que el extracto acuoso es el que presentó la mayor actividad como analgésico y antiinflamatorio, lo cual corrobora el uso tradicional de esta planta. En futuras investigaciones es necesario realizar un perfil fitoquímico de estos extractos para determinar la molécula o moléculas activas. Además de realizar la identificación de las moléculas bioactivas, se requiere realizar pruebas de toxicidad para probar su inocuidad.

Conclusión

Con los hallazgos del presente trabajo se puede sustentar de inicio, el uso popular de la planta como analgésico y antiinflamatorio; comprobando con esto que *Randia aculeata* perteneciente a la familia Rubiaceae, es un fuente de la cual pueden ser obtenidas moléculas orgánicas con propiedades antiinflamatorias y analgésicas.

Bibliografía

1. Newman DJ, Cragg GM. Natural products as sources of new drugs from 1981 to 2014. *Journal of natural products* 2016; 79(3), 629-661.
2. Méndez Ventura LM, Hernández Medel MR. Toxicity evaluation of *Randia monantha* Benth fruit. *Rev Med UV* 2009; 9(1):42-5. 4
3. Gallardo-Casas, CA, Guevara-Balcázar, G, Morales-Ramos, E, Tadeo-Jiménez, Y, Gutiérrez-Flores, O, Jiménez-Sánchez, N, Valadez-Omaña, MT, Valenzuela-Vargas, MT, & Castillo-Hernández, MC. (2012). Ethnobotanic study of *Randia aculeata* (Rubiaceae) in Jamapa, Veracruz, Mexico, and its anti-snake venom effects on mouse tissue. *Journal of Venomous Animals and Toxins including Tropical Diseases*, 18(3), 287-294.
4. Pérez Espinosa TP, Castillo-Hernández MC, Valadez Omaña MT, Gallardo Casas CA. (2003). Evaluación toxicológica y efecto antinociceptivo en un modelo de dolor visceral del extracto etanólico de *Randia aculeata* (Crucetillo). *RETEL*.
5. Conserva, L. M., & Jesu Costa Ferreira, J. (2012). Borreria and Spermacoce species (Rubiaceae): A review of their ethnomedicinal properties, chemical constituents, and biological activities. *Pharmacognosy reviews*, 6(11), 46.
6. Aguilar, J. L., Rojas, P., Marcelo, A., Plaza, A., Bauer, R., Reininger, E., ... & Merfort, I. (2002). Anti-inflammatory activity of two different extracts of *Uncaria tomentosa* (Rubiaceae). *Journal of Ethnopharmacology*, 81(2), 271-276.
7. Mandal, S. C., Mohana Lakshmi, S., Ashok Kumar, C. K., Sur, T. K., & Boominathan, R. (2003). Evaluation of anti-inflammatory potential of *Pavetta indica* Linn. leaf extract (family: Rubiaceae) in rats. *Phytotherapy Research*, 17(7), 817-820.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto repelente de un gel con extracto de acuyo (*Piper auritum*) contra las picaduras de *Aedes aegypti*

Natalia Gracia Gutiérrez, Edith Espejo Ovando, Karen Ulloa Gómez, Moisés Mata García, María del Carmen Vázquez Briones, Daniel Hernández Ramírez

Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz ignataliagutierrez_28@hotmail.com

Av. Tecnológica Lote grande No.1 Nanchital, Ver., México. C.P. 96360

Resumen

Debido al incremento en el número de brotes de enfermedades transmitidas por vector (ETV) como el dengue, chikungunya y zika. Es indispensable aplicar alternativas ecológicas, por ejemplo, el uso de extractos de plantas repelente para contribuir en la solución del problema. El objetivo del presente trabajo, fue la elaboración de un gel repelente con extracto de acuyo para su empleo como agente protector contra la picadura de mosquitos. El gel se empleó en ensayos de repelencia en voluntarios humanos. Los resultados indican, que el gel no ocasionó irritación en la piel de los participantes, y presentó un 90.3 % de repelencia contra el vector *Aedes*. Concluyendo que el extracto de *Piper auritum*, es un potencial candidato para ser empleado como repelente natural, lo que disminuirá el número de brotes de ETV.

Introducción

En México, el dengue, chikungunya y zika, se consideran enfermedades transmitidas por vector (ETV). Una de las acciones para prevenir y/o disminuir las ETV en México, es el control químico mediante el uso de insecticidas. Hace algunas décadas, se pensó que el combate contra los vectores mediante el uso de agentes químicos como los insecticidas, llegaría a la erradicación de las ETV, sin embargo, cada vez es más difícil (Diéguez Fernández *et al.* 2011). Ante el aumento del número de brotes de las ETV y el alto costo de las campañas de prevención y control del mosquito transmisor, es necesario aplicar alternativas ecológicas para contribuir en la solución del problema.

Algunas plantas han sido utilizadas por el ser humano debido a sus propiedades medicinales, aromatizantes, insecticidas y/o repelentes entre otras. El efecto repelente que tiene algunas plantas para evitar la picadura de insectos, se empleó como precursor de los insecticidas (Ware y Whitacre 2004). De acuerdo con Choochate *et al.* (2007), los repelentes son sustancias que actúan de forma local evitando que un insecto en pleno vuelo se pose y pique en la piel.

Actualmente se pueden emplear repelentes de origen natural y sintéticos. Los repelentes elaborados con extractos de plantas presentan menor tiempo de duración en comparación con los de origen sintéticos. Las plantas *Cymbopogon* spp., *Eucalyptus* spp., y *Ocimum* spp., (presentan aceites esenciales con actividad repelente) han sido empleadas tradicionalmente como repelentes de los mosquitos (Moore *et al.* 2007).

El acuyo (*Piper auritum*) es un pequeño árbol que se conoce en México debido al uso que se dan a sus hojas principalmente como: condimento para el sabor y aroma en alimentos, uso terapéuticos o medicinales debido a su capacidad antiinflamatoria, antibacteriana y antifúngica (Monzote *et al.*, 2010). El aceite esencial de acuyo tiene como componente principal el safrol que se reporta en porcentajes por encima del 70% (García *et al.*, 2007).

De acuerdo con la necesidad de disminuir el número de casos de dengue, chikungunya y zika y aprovechar los recursos naturales de la región el presente trabajo tiene como objetivo elaborar un repelente con extracto de acuyo para su empleo como agente protector contra la picadura de mosquitos.

Materiales y métodos. Colecta del material. Para la obtención del aceite esencial del acuyo, se inició con la recolección de hojas de la planta *Piper auritum* (ejemplar con el número de serie taxonómico en ITIS: 504403) procedente de la ciudad de Nanchital, Veracruz, posteriormente se trasladaron a las instalaciones

del laboratorio de química general de la Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz, para ser empleadas en el proceso de extracción del aceite esencial.

Obtención del extracto. El extracto se obtuvo mediante el equipo soxhlet empleando 50 gramos de hoja de acuyo (cortadas en cuadros de 5x5 cm) y 200 mL de alcohol etílico como solvente. Se realizaron 20 ciclos/hora, durante 180 minutos a una temperatura de 90 °C.

Elaboración del gel repelente: en un vaso de precipitado de vidrio de 250 mL, se colocó 160 mL de agua destilada y 240 mL de alcohol etílico 70° G.L, posteriormente se adicionó 1.2 g de carbopol (previamente macerado en un mortero para eliminar los grumos) en pequeñas porciones y con agitación constante hasta que se disolvió de forma completa; luego se agregó 0.3 mL de glicerina y 0.3 mL de trietanolamina hasta obtener la viscosidad y densidad necesaria para el biorepelente, por último, se añadió 10 mL de extracto de acuyo y 0.04 mL de fragancia.

Bioensayo de repelencia del gel: primero se llevó a cabo la cría del zancudo *Aegypti*. En un recipiente de 200 litros, se colocaron 10 litros de agua el cual se dejó destapado durante 3 días, después se corroboró la existencia de larvas del zancudo *Aedes aegypti*; posteriormente se colocó una tela mosquitera para impedir que los zancudos se escaparan del recipiente para asegurar una muestra considerable de zancudos.

Para poder realizar las pruebas de repelencia, se procedió de la siguiente manera: primero los individuos que realizaron la prueba se limpiaron las manos y brazos con etanol al 70° G.L, dejándolas secar completamente, luego se trató con 1 mL de gel repelente uno de los brazos del individuo (prueba) y se dejó sin tratamiento el otro brazo (control); el brazo control se introdujo en el recipiente con mosquitos por un tiempo de 10 minutos, posteriormente se esperaron 5 minutos para introducir el brazo de prueba por el mismo período. En las pruebas se contabilizó el número de mosquitos que se pararon en cada uno de los brazos. Las pruebas se realizaron en 4 ocasiones. Se cuantificaron las picaduras en la mano control y la de prueba. Se determinó el porcentaje de protección (PP) o porcentaje de repelencia, de acuerdo con la fórmula: $PP = [(N_c - N_t) / N_c] \times 100$ donde N_c =número de picaduras en la mano control en determinado período de tiempo, N_t =número de picaduras en la mano tratada en el mismo período. (Frances *et al.* 2005).

Ensayo 1				Ensayo 2			
Individuo	Picaduras en el brazo		% Repelencia	Individuo	Picaduras en el brazo		% Repelencia
	Control	Prueba			Control	Prueba	
1	5	1	100	1	3	0	100
2	3	0	100	2	5	0	100
3	6	1	83.3	3	6	1	83.3
4	3	0	100	4	5	1	80
5	4	1	100	5	3	0	100
Total	21	3	85.71	Total	22	2	90.9
Ensayo 3				Ensayo 4			
Individuo	Picaduras en el brazo		% Repelencia	Individuo	Picaduras en el brazo		% Repelencia
	Control	Prueba			Control	Prueba	
1	4	0	100	1	5	0	80
2	3	0	100	2	2	0	100
3	3	0	100	3	1	0	100
4	6	1	83.3	4	7	1	85.7
5	5	1	80	5	2	0	100
Total	21	2	90.47	Total	17	1	94.11

Tabla 1. Ensayos de porcentaje de repelencia.

Resultados. El gel elaborado y aplicado en las pruebas, no ocasionó alteraciones en la piel de los participantes; el extracto de acuyo permitió al gel cumplir con el efecto repelente requerido y, por lo tanto, tener la capacidad de ser eficiente en su uso y proporcionar seguridad al ser humano y al ambiente (Nerio *et al.*, 2009). El promedio de repelencia fue de 90.3 % para las condiciones planteadas en el presente trabajo.

La presencia del safrol como constituyente principal en el extracto del acuyo (García *et al.*, 2007), permitió la funcionalidad del gel; de acuerdo a De Almeida *et al.* (2009).

Conclusiones

De acuerdo a los datos preliminares obtenidos en este trabajo, el gel elaborado con extracto de hoja de acuyo mostró la capacidad de repelencia contra la picadura del mosquito *Aedes*. Los resultados sugieren que el extracto y por ende el aceite del *Piper auritum* podrían ser un potencial candidato como repelente natural contra los transmisores del dengue, chikungunya y zika. Los autores recomiendan realizar una caracterización fisicoquímica y prueba de vida útil del repelente.

Agradecimiento

A la Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz por el apoyo brindado y a los asesores del proyecto.

Bibliografía

De Almeida RR., Souto RN., Bastos CN., da Silva MH., Maia JG. (2009). Chemical variation in *Piper aduncum* and biological properties of its dillapiole-rich essential oil. *Chem Biodivers.* 6(1), 1427-1434.

Choochote W., Chaithong U., Kamsuk K., Jitpakdi A., Tippawangkosol P., Tuetun B, Champakaew D. y Pitasawat B. (2007). Repellent activity of selected essential oils against *Aedes aegypti*. *Rev. Fitoterapia.* 78 (5), 359-364.

Diéguez Fernández, L, Cruz Pineda, C, y Acao Francois, L. (2011). *Aedes aegypti*: relevancia entomoepidemiológica y estrategias para su control. *Rev. Archivo Médico de Camagüey.* 15(3), 610-625.

Frances, S.P. y Wirtz, R.A. (2005). Repellents: past, present, and future. *J. Am. Mosq. Control Assoc.* 4(1), 1-3.

García A., Leyva, M., Martínez, J. y Stashenko, E. (2007). Determinación de la composición química y actividad antioxidante in vitro del aceite esencial de *Piper auritum* Kunth (Piperaceae) difundida en la costa colombiana. *Scientia et Technica.* Año XIII. (33): 439-442.

Monzote, L., García, M., Montalvo, A., Scull, R. y Miranda, M. (2010). Chemistry, cytotoxicity and antileishmanial activity of the essential oil from *Piper auritum*. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz.* 105(2): 168-173.

Moore SJ., Hill N., Ruiz C. y Cameron MM. (2007). Field evaluation of traditionally used plant-based insect repellents and fumigants against the malaria vector *Anopheles darlingi* in Riberalta, Bolivian Amazon. *Journal of Medical Entomology.* 44 (4), 624-630.

Nerio L. S., Olivero-Verbel J., Stashenko E. (2009). Actividad Repelente de Aceites Esenciales: Una Revisión. *Rev. Elsevier sobre Biotecnología.* 101(1), 372-378.

Ware GW & Whitacre DM. (2004). *The Pesticide Book*. Willoughby, Ohio: Meister Media Worldwide.

Purificación, caracterización y evaluación antimicrobiana de saponinas de *Agave applanata*

Stephanie Hernández Castro,¹ A. Berenice Aguilar Guadarrama,¹ J. Miriam Bobadilla,² María Yolanda Ríos¹

stephanie.hernandezcas@uaem.edu.mx, myolanda@uaem.mx

¹Centro de Investigaciones Químicas, IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001, Col.Chamilpa, 62209, Cuernavaca, Morelos, México. ²Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán. Vasco de Quiroga 15, Belisario Domínguez Sección XVI, 14080 Tlalpan, CDMX.

El desarrollo de resistencia microbiana en muchas situaciones clínicas hace necesaria la búsqueda de nuevos agentes antibióticos. El pie diabético es un problema que afecta drásticamente la calidad de vida de los pacientes que lo padecen. Las especies *Agave* son fuente importante de metabolitos secundarios entre los que destacan las saponinas. Reportes en la literatura demuestran las propiedades antimicrobianas de estos compuestos. *A. applanata* es utilizada en la medicina tradicional para el tratamiento del pie diabético. Su análisis, realizado en nuestro laboratorio, ha demostrado que contiene saponinas. En este trabajo se discutirá sobre su purificación, caracterización estructural y la demostración de su actividad antimicrobiana.

Introducción

El uso de plantas para el tratamiento o cura de diversas enfermedades ha sido un recurso ampliamente utilizado desde hace miles de años. México es uno de los países con mayor tradición en el uso de plantas reconocidas en la medicina tradicional.

Los metabolitos secundarios son los responsables de la actividad biológica de las especies. Dentro de ellos se puede encontrar una gran diversidad estructural como es el caso de flavonoides, taninos, terpenos, alcaloides, saponinas, etc. Así mismo, estos pueden presentar muy diversas actividades como la antimicrobiana, antiinflamatoria, antioxidante, analgésica, citotóxica, y antidiabética, entre otras.

El estudio fitoquímico de una planta medicinal consiste en la purificación de sus componentes, el establecimiento de su estructura molecular, y llevar a cabo los ensayos biológicos correspondientes, tanto farmacológicos como de toxicidad. Lo anterior permite establecer la base para un posterior estudio preclínico y clínico. En la actualidad, más del 50 % de los medicamentos de patente han sido descubiertos en un estudio relacionado con los productos naturales, siendo su principio activo un producto natural, un derivado de éste, habiendo sido obtenido por síntesis biomimética de algún producto natural, o incluyendo un fragmento estructural inspirado en un producto natural.

Justificación

En México, la diabetes mellitus (DM) representa un problema de salud nacional. Para su tratamiento, la población hace uso tanto de la medicina de patente, como de la medicina tradicional. La DM es una enfermedad que ha aumentado en los últimos años. Se estima que a nivel mundial alrededor de 415 millones de personas adultas tienen diabetes, y se prevé que para el 2040 esta cifra aumente a 642 millones.¹ La DM se produce cuando el páncreas no es capaz de producir suficiente insulina en células y tejidos. Como consecuencia, ocurre la destrucción de células beta, provocando tolerancia a la glucosa (Tipo I); o cuando el organismo no utiliza eficazmente esta hormona, provocando el aumento de glucosa en la sangre (Tipo II).

Las personas que cursan con DM presentan diversas complicaciones, como neuropatías periféricas, lesiones macrovasculares y coronarias, así como microvasculares en los ojos, el riñón y las extremidades inferiores. Derivado de esta última, se presenta el pie diabético (PD), que consiste en una destrucción de tejidos profundos, acompañada de infección, y asociada a la pérdida de la sensibilidad al dolor y vasculopatía periférica.

En la literatura se han reportado gran variedad de productos naturales con propiedades terapéuticas contra el pie diabético. Algunos de ellos son los tallos de *Commiphora molmol*, la cáscara de *Punica granatum*, y las semillas de *Nigella sativa*,² quienes mostraron resultados significativos en relación a su actividad antibacteriana, antiinflamatoria y antioxidante.³ Una segunda alternativa son los aceites esenciales con propiedades antibacterianas y antiinflamatorias, como el de *Lavandula*, *Croton*, *Blumea*, *Eucaliptus*, *Pinus*, *Cymbopogon*, *Cedrus*, *Abies*, *Rosmarinus*, *Origanum*, *Salvia*, *Plectranthus* y *Aloe*, los que están compuestos principalmente de monoterpenos como limoneno y pineno.⁴ Un estudio del extracto de etanol de sábila (*Aloe vera*) realizado en ratas, permitió determinar que existe una reducción significativa de los niveles de glucosa en sangre, observando regulación de la insulina plasmática y aumento en la producción de tejido para la curación de úlceras diabéticas.⁵

Las plantas del género *Agave* crecen en diferentes regiones de nuestro país. *Agave* incluye aproximadamente 200 especies y 47 categorías intraespecíficas dentro de la familia *Agavaceae*. Los metabolitos secundarios que lo caracterizan son triterpenos, saponinas esteroidales, taninos, cumarinas, flavonoides, alcaloides, antracenos libres, glucósidos cardiotónicos y azúcares. Entre aquellos que demostraron tener actividad biológica se encuentran los flavonoides, los taninos y las saponinas esteroidales. La actividad antimicrobiana de algunas especies de *Agave* (como *A. tequilana*) se ha demostrado contra *Streptococcus* del grupo A-4, *Salmonella typhi*, *Shigella dysenteriae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis* y *Staphylococcus aureus*.⁶

Dentro del grupo de los metabolitos secundarios, a las saponinas se les han atribuido propiedades farmacológicas, entre las que destacan la hipoglucemante, antiinflamatoria y antimicrobiana. Estos productos naturales tienen un fragmento triterpénico o esterooidal (aglicona ó saponina) unido a azúcares polares mediante un enlace éter. Las saponinas son compuestos que representan un reto de caracterización. *A. applanata* contiene saponinas que pueden presentar actividad antimicrobiana en cepas resistentes aisladas de pie diabético, por lo que es necesario llevar a cabo su purificación, caracterización estructural y evaluación antimicrobiana. *A. applanata* es utilizada en la medicina tradicional para el tratamiento del pie diabético, sin embargo, no se ha llevado a cabo la evaluación antimicrobiana de sus extractos ni la caracterización de sus saponinas, por lo que este trabajo contribuirá a proporcionar la estructura de sus compuestos y a validar su uso en la medicina tradicional Mexicana para el tratamiento del pie diabético.

Objetivo general

Llevar a cabo el estudio químico de *Agave applanata* y validar su uso popular para el tratamiento del pie diabético.

Objetivos específicos

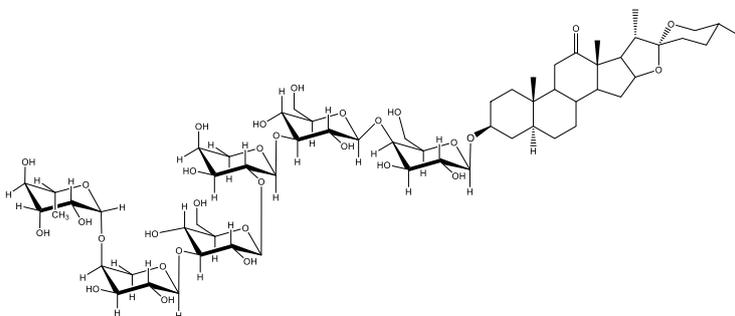
- Purificar los metabolitos secundarios presentes en el extracto de butanol de *A. applanata*.
- Establecer la estructura química de cada uno de los metabolitos aislados.
- Evaluar esos compuestos frente a cepas de microorganismos comúnmente aislados de pacientes con pie diabético: *S. aureus*, *P. aeruginosa* y *E. coli*.

Resultados

El extracto de butanol obtenido mediante maceración de las partes aéreas de *A. applanata* fue sometido a cromatografía en columna abierta, monitoreando su desarrollo mediante cromatografía en capa fina. La extracción en fase sólida de prácticamente todas las fracciones obtenidas del mismo permitió la obtención de un crudo de saponinas. Sorprendentemente su análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear permitió demostrar la presencia de solo una saponina en el mismo. Su pureza fue asegurada a través de un segundo proceso de purificación en fase sólida.

La caracterización estructural de esta saponina se llevó a cabo mediante Infrarrojo, Rotación óptica, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de una y dos dimensiones, así como Espectrometría de Masas de

baja y alta resolución, lo que permitió determinar la estructura **1** para este producto natural. La evaluación antimicrobiana de 200, 100 y 50 μ L de una solución de 200 mg/mL del extracto de butanol y de la saponina **1** por el método de difusión en pozo, frente a *S. aureus*, *P. aeruginosa* y *E. coli*, demuestra que 200 μ L del extracto inhibe totalmente el crecimiento de los dos primeros microorganismos, mientras que la saponina es inactiva frente a los tres microorganismos.



Conclusiones

Agave applanata sintetiza la saponina esteroidea **1**, cuya sapogenina es hecogenina y cuyo residuo azúcar es un hexasacárido. Este constituye su compuesto mayoritario. 200 μ L de una solución 200 mg/mL del extracto de butanol inhibe totalmente el crecimiento de *S. aureus*, *P. aeruginosa* por el método de difusión en pozo. La actividad antimicrobiana mostrada por el extracto justifica su uso en la medicina tradicional en el tratamiento del pie diabético.

Bibliografía

"Informe mundial sobre la Diabetes", OMS, 2016, disponible en: <http://www.who.int/diabetes/global-report/es/>

Mohamed, H. Successful Healing of Diabetic Foot Ulcers and Various Etiology Ulcers with Natural Honey: An alternative Paradigm in Wound Healing. *J Diab Rel Dis* **2016**, 1(1), 107.

Malone M, et al. The use of herbal medicine in diabetic foot complications: A case report from a Saudi Arabian Bedouin. *Wound Practice and Research* **2012**, 20(1), 46- 52.

Recalde, P. et al. Could essential oils enhance biopolymers performance for wound healing? A systematic review. *Phytomedicine* **2018**, 38, 57-65.

Daburkar M. et al. An in vivo and in vitro investigation of the effect of Aloe Vera gel ethanolic extract using animal model with diabetic foot ulcer. *J Pharm Bioallied Sci* **2014**, 6(3), 205-212.

Osorio, M. Componentes Químicos, Actividad Antibacteriana y Antifúngica de *Agave applanata*. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. México. 2005.

Análisis químico y determinación de la actividad antifúngica de *Artemisia ludoviciana* subsp. *mexicana*.

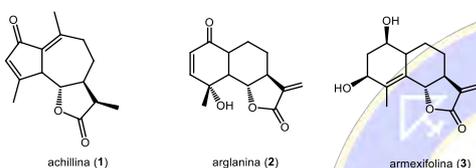
Francisco Zavala, Javier Gómez y Arturo Cano-Flores.

Laboratorio de Biotransformaciones y Química de Productos Naturales, L-314. FES-Zaragoza, UNAM.

Batalla 5 de mayo s/n.. Col. Ejército de Oriente. Iztapalapa 09230. Cd. de México.

aecanomx@unam.mx

Del análisis químico y determinación de la actividad antifúngica de los extractos “crudos” y fracciones obtenidas de la separación cromatográfica del extracto con AcOEt de las partes aéreas del *Artemisia ludoviciana* subsp. *mexicana*, se encontró que los extractos de *n*-hexano y AcOEt (40 mg/mL) inhiben el crecimiento de *Penicillium sp* y retrasaron el crecimiento de *A. niger* y *Trichoderma sp.* durante las primeras 48 h, mientras el extracto MeOH no mostró inhibir a ninguno de los hongos ensayados. Además, se identificaron β -sitosterol y las lactonas sesquiterpénicas (1-3).



Introducción.

Dentro de la familia Asteraceae se han aislado principalmente lactonas sesquiterpénicas (LsS) en el género *Artemisia* L., las cuales se encuentran en mayor cantidad en las partes aéreas de la planta, donde pueden constituir más del 5% del peso seco [1]. Muchas de las especies de *Artemisia* L. han sido de gran importancia en la Etnobotánica, como es el caso de *A. absinthium*, la cual se ha utilizado como estimulante antiespasmódico, para tratar problemas estomacales y mejorar la memoria, *A. annua* es utilizada para tratar la fiebre y la malaria, *A. dracunculus* se utiliza como antidiabético y anticoagulante, entre otras [2]. El género cuenta con una gran cantidad de compuestos con diferentes estructuras, como son los flavonoides, cumarinas, monoterpenos, sesquiterpenos, lactonas sesquiterpénicas, esteroides, poliacetilenos, entre otros [3].

Artemisia ludoviciana subsp. *mexicana* conocida como estafiate se caracteriza por tener una gran diversidad de metabolitos secundarios, dentro de los cuales destacan las lactonas sesquiterpénicas (LsS), compuestos que presentan como característica primordial al grupo α -metileno- γ -lactona (α M γ L); el cual es responsable de su amplia diversidad biológica. Las LsS cumplen principalmente con funciones de protección para la planta, contra herbívoros y patógenos. La importancia de las LsS desde el punto para el hombre estriba en su actividad antitumoral. Además, las LsS presentan una amplia variedad de actividades biológicas, como antineoplásica, citotóxica [4], antimicrobiana, antifúngica, fitoalexinas, antihelmíntica y antitumoral [5]. Recientemente se ha descubierto el potencial antileucémico de algunas LsS [6].

Con base en lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo realizar el aislamiento, caracterización, identificación y evaluación de la actividad antifúngica de las lactonas sesquiterpénicas mayoritarias de *Artemisia ludoviciana* subsp. *mexicana*.

Parte Experimental.

1). Preparación de los extractos crudos de las partes aéreas de *Artemisia ludoviciana* subsp. *mexicana*.

El “estafiate” fue adquirido en el Mercado de Sonora en la Cd. de México, en enero del 2017. El material vegetal fue secado a la sombra y temperatura ambiente, para posteriormente realizar su molienda, de donde

se obtuvieron 5.9 Kg de material seco. El material vegetal fue extraído por maceración (ext. sólido-líquido) a temperatura ambiente, utilizando n-hexano durante 48 h. La concentración del extracto se realizó a baja presión. Para la preparación de los extracto con AcOEt y MeOH, se siguió el mismo procedimiento.

2). Separación y purificación de las lactonas mayoritarias presentes en el extracto “crudo” con AcOEt.

La separación y purificación de las lactonas sesquiterpénicas (LsS), se realizó mediante la conjugación de las diferentes técnicas cromatográficas (CCF, CCV y CC-Flash). El residuo orgánico se adsorbió en sílica gel para CCF y se empacó en una columna cromatográfica, con SiO₂-gel para CC-Flash [7-8]. La elución de la columna se inicio con n-hex (100%) continuando con mezclas de n-hexano/AcOEt de polaridad creciente. De donde se obtuvieron seis fracciones totales, ver tabla 1.

Tabla 1. Rendimiento obtenido de las mezclas de sólido obtenido de las diferentes fracciones obtenidas de la separación del Extracto de AcOEt.

Fracción	Rendimiento % (g)	Sólido (g)	Rendimiento (%) ^a
n-hexano	44.8 (123.5)	-	-
n-hex/AcOEt (80:20)	1.5 (4.3)	0.6417	14.9
n-hex/AcOEt (60:40)	3.6 (9.9)	0.3497	3.5
n-hex/AcOEt (40:60)	2.9 (8.0)	0.4958	6.1
n-hex/AcOEt (20:80)	1.7 (4.9)	0.8233	16.8
AcOEt	0.6 (1.9)	0.2624	13.8

^aRendimiento del residuo de cada fracción con respecto al total de extracto crudo.

3) Determinación de la actividad antifúngica de los extractos “crudos” de *A. ludoviciana* subsp *mexicana*.

Se evaluó la actividad antifúngica de los extractos y de las diferentes fracciones (seis fracciones) obtenidas de la separación cromatográfica del extracto “crudo” de AcOEt frente a los hongos *Aspergillus niger* y *Penicillium sp.* y *Trichoderma sp.*, utilizando el método de medio de cultivo envenenado [9-10].

3.1.) Resiembra del hongo

a) Preparación del medio de cultivo.

Se disolvieron 7.02 g de Agar Papa Dextrosa (APD) en 180 mL de agua destilada, al estar totalmente disuelto se agregaron 20 mL de medio a 9 matraces, se esterilizaron a 120°C, 15 minutos y 1.5 lb de presión. Se procedió a la resiembra del hongo utilizando el método de picadura.

b) Preparación de las soluciones.

Se pesaron 120 mg de extracto seco (n-hexano, AcOEt y MeOH), los cuales se disolvieron en 0.6 mL de tween 80 y 5.4 mL de solución salina estéril al 0.8%, obteniendo una concentración de 20 mg/mL. Se probó una segunda concentración, utilizando 240 mg de extracto seco, para obtener una concentración de 40 mg/mL.

Se preparó una solución de fluconazol (150 mg), disolviéndolo en 0.6 mL de tween 80 y 5.4 mL de solución salina estéril al 0.8%, obteniendo una concentración de 25 mg/mL. Se probó una segunda concentración, utilizando 300 mg de extracto seco y de disolvente 10 mL de DMSO, ya que con tween 80 y solución salina no se alcanzó a disolver por completo, obteniendo una concentración de 30 mg/mL.

c) Determinación de la actividad antifúngica de los extractos crudo de *Artemisia ludoviciana* subsp. *mexicana*.

A seis cajas Petri se les adicionó 40 mL de medio AST con extracto hexánico, además se utilizaron ocho cajas Petri como control —blanco de *Aspergillus niger* (2), *Penicillium sp.* (2), *Trichoderma sp.* (2) y blanco del medio (2)— este proceso se realizó por cada uno de los extractos ensayados y fluconazol. El medio se

dejó solidificar a temperatura ambiente por 24 horas. A partir de la solución densa de esporas (15 mL de H₂O destilada estéril), se impregnó un hisopo para inocular las diferentes cajas Petri, a excepción del blanco del medio.

A una concentración de 20 mg/mL no se observó inhibición por parte del extracto MeOH. A concentración de 40 mg/mL, se observó una inhibición de los tres hongos durante las primeras 24 h, en comparación al blanco del hongo, mientras que a las 48 h, se observa que el crecimiento del hongo es similar al blanco del mismo, y a las 72 h, se observa un crecimiento similar para los tres hongos con respecto a los blancos, lo cual sugiere que el extracto MeOH retarda el crecimiento de los tres hongos durante las primeras 24 h.

Los extractos con *n*-hexano y AcOEt (40 mg/mL) inhibieron el crecimiento de *Penicillium sp.*, durante las 72 h que duro el ensayo, mientras que dichos extractos mostraron un retraso en el crecimiento a las 24 y 48 h de *A. niger* y *Trichoderma sp.*. Después de 72 h, se observó un crecimiento similar para dichos hongos con respecto a sus blancos. El fluconazol no mostró inhibir a ninguno de los hongos a una concentración de 25 mg/mL; por lo que se evaluó a una concentración de 30 mg/mL observando un retardo el crecimiento durante 48 h de *Penicillium sp.* y *Trichoderma sp.*, mientras si inhibió a *A. niger* durante todo el ensayo.

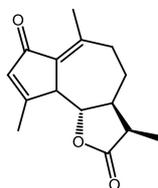
4) Purificación de las fracciones obtenidas del extracto con AcOEt.

Los diferentes residuos que se obtuvieron de la separación cromatográfica del extracto “crudo” fueron purificados mediante técnicas cromatográficas, con la finalidad de poder conocer los metabolitos mayoritarios presentes en cada una de ellas. Una vez lograda la purificación, se procedió a la identificación y caracterización por medio de técnicas espectroscópicas —IR, RMN ¹H y RMN ¹³C—, espectrométricas —EM (IE)— y propiedades físicas —pf, solubilidad, R_f—

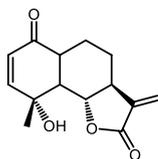
4.1. Identificación del β-sitosterol. A partir del residuo obtenido con *n*-hex/Me₂CO, se procedió a su purificación empleando una mezcla de elución de *n*-hex/AcOEt (7.5:2.5), recromatografías sucesivas con *n*-hex/AcOEt (9.5:0.5) y unas gotas de MeOH permitieron obtener 32.7 mg de un sólido blanco cristalino, el cual fue identificado como el β-sitosterol, al compararse con una muestra auténtica en CCF.

4.2. Identificación de la achillina (1). Las fracciones 56-72 obtenidas con *n*-hex/AcOEt (7.5:2.5), fueron recromatografiadas por medio de CC Flash. De las fracciones 10-18 obtenidas con *n*-hex/CH₂Cl₂/AcOEt (8.0/1.0/1.0) se obtuvo una mezcla de sólidos (728 mg). De la mezcla obtenida se tomaron 100 mg para su purificación por medio de CC Flash, a partir de la fracción 27-74 (65.4 mg) se identificó la presencia de la achillina (1), al compararla con una muestra auténtica [7].

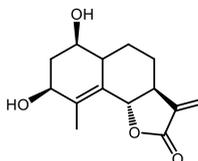
4.3. Identificación de la arglanina (2). En las fracciones 71-138 [*n*-hexano/AcOEt (60:40)] se observó por CCF una sustancia de color azul al revelar con vainillina. Para su purificación total se implementó una estrategia de purificación mediante cromatografía en columna y lavados con disolventes de diferente polaridad, hasta lograr la separación total de 222 mg de un sólido blanco que fue identificado como la arglanina (2) [7].



achillina (1)



arglanina (2)



armexifolina (3)

4.4. Separación cromatográfica de la fracción *n*-hexano/AcOEt (60:40).

De la separación cromatografía del extracto “crudo” de AcOEt con la mezcla *n*-hexano/AcOEt (60:40), se obtuvo una mezcla de sólidos (349.7 mg), el residuo de las aguas madres correspondientes (7 g) se adsorbió en florosil (9.5 g) para su separación y purificación por medio de CC Flash, la columna fue desarrollada con mezclas de *n*-hex/AcOEt de polaridad creciente.

4.4.1. Purificación de la mezcla de sólidos obtenidos en la fracción n-hexano/AcOEt (60:40).

A partir del residuo obtenido de la separación cromatografía del extracto “*crudo*” de AcOEt con la mezcla n-hexano/AcOEt (60:40), se obtuvo una mezcla de sólidos, la cual se purificó sucesivamente por CC Flash, de donde se obtuvieron 222 mg armexifolina (3) [7].

Referencias Bibliográficas.

Ruiz, E.; Suarez, M., *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, **2015**, *46*, 9-24.

Abad, M.; Bedoya, L.; Apaza, L.; Bermejo, P., *Stud. Nat. Prod. Chem.*, **2012**, *37*, 43-65.

Mehrdad I.; Seyed A., *Iran J. Basic. Med. Sci.*, **2007**, *10*, 183–188.

Rosselli, S.; Bruno, M.; et. al., *MOLECULES*, **2012**, *17*, 8186-8195.

Picman, A., *Biochem. Syst. Ecol.*, **1986**, *14*, 255-281.

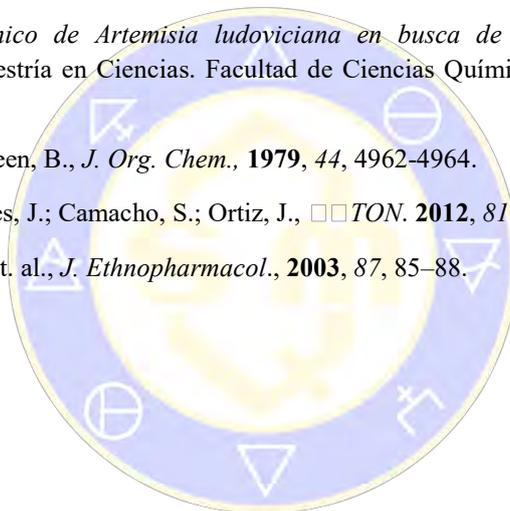
Katarzyna, G.; Janecka, A., *Anticancer Agents Med. Chem.*, **2014**, *14*, 688-694

Ruiz, A., *Análisis fitoquímico de Artemisia ludoviciana en busca de sustancias con propiedades antimaláricas*. Tesis de Maestría en Ciencias. Facultad de Ciencias Químicas e Industriales, U.A.E.M., México, **1991**.

Targett, N.; Kilcovne, J., Green, B., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 4962-4964.

Ochoa, Y.; Chávez, E.; Flores, J.; Camacho, S.; Ortiz, J., *TON*. **2012**, *81*, 69-73.

Navarro, V.; González, A.; et. al., *J. Ethnopharmacol.*, **2003**, *87*, 85–88.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Synthesis and Structure of mono, di, tri and tetra benzylated curcuminoids.

Marco-A. Obregón Mendoza,¹ Willam Meza,¹ Yair Alvarez-Ricardo,¹ M. Mirian Estévez-Carmona,¹ Carolina Escobedo,² Manuel Soriano,¹ Raúl G. Enríquez.¹

¹ Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, México, Ciudad de México 04510.

² Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Guanajuato, México, CP 36050.

enriquezhabib@gmail.com, obregonmendoza@yahoo.com.mx

Abstract

Curcumin or diferuloylmethane [(1E, 6E)-1,7-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) hepta-1,6-diene-3,5-dione], is the main active ingredient in the Asian spice “turmeric” or *Curcuma longa*. This molecule has as a disadvantage its low solubility and bioavailability so it is not yet used as a successful drug. In this work we have prepared benzylated synthetic derivatives with the aim of overcome the solubility problem. In the first part we have synthesized and characterized benzylated derivatives by ¹H NMR spectroscopy and we have obtained the X-rays of the di and tri benzylated derivatives of curcumin.

Introduction

Curcumin has a wide variety of biological activities such antioxidant, anticancer and anti-inflammatory, their activities have been well documented¹. Nowadays, there has been an enormous interest in curcumin because its therapeutic potential on several chronic diseases. However, the use of curcumin as a drug has some limitations: its poor water solubility (8.7mg/l)², the low absorption, rapid biotransformation by glucuronidation reaction of this molecule and fast systemic elimination from the body with the subsequent fall of plasma concentration in short time.³ The compound is not soluble in acidic medium and decomposes within 30 min in the physiological pH (7.4). Curcumin exists in the keto form in acidic and neutral pH media and in the enol form in alkaline pH medium.⁴

In order to enhance the lipophilicity or bioavailability of curcumin, there are several strategies have been studied as: the creation of nano-particles⁵, the addition of adjuvants, the formation of cocrystals⁶ or the modification of chemical structure of curcumin. The last option is a common method, in which the addition of nonpolar chemical groups to molecule of curcumin results an interesting alternative with probable implications in the pharmacokinetics of molecule.

In this work the benzyl group was selected in order to protect the OH groups of curcumin because it can provide adequate hydrophobicity and increase the solubility of the derived curcuminoid^{7,8}.

Experimental

Curcumin 99% of purity was obtained from ChromaDex. All solvents employed were HPLC grade. Benzyl bromide 98%, reagent grade, were purchased to Sigma-Aldrich.

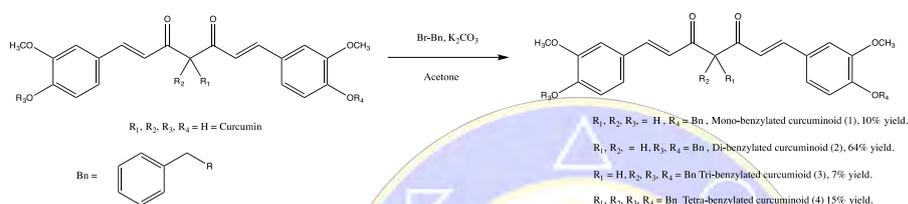
Synthesis of mono, di, tri and tetra benzylated curcuminoids.

Following the experimental conditions of a previous work where the reaction between curcumin and benzyl halide was done⁹, 1g of curcumin was dissolved in 50 mL of dry acetone on a volumetric flask at room temperature, an excess of anhydride potassium carbonate (6 Eq, 2.26g) and benzyl bromide (2.2 Eq, 0.61 ml) pre dissolved in acetone was added drop by drop to curcumin under stirring (Scheme 1). The reaction was left 48 hours until the TLC profile has changed from curcumin. At the early stage of the reaction, the mono-substituted benzylated curcuminoid was observed. The reaction proceeded to yield the di-substituted one as a major product. Acetone was evaporated under vacuum, the orange obtained solid was redissolved in ethyl acetate and liquid-liquid extraction with water was done. Chromatographic column of silica gel

was done using as mobile phase hexane – ethyl acetate 7:3; four products were separated and elucidated by ^1H NMR and mass spectrometry. Single crystals of di- and tri- benzylated curcuminoids were obtained by slow evaporation in ethyl acetate at room temperature and their structures were characterized by X-rays.

Physical Measurements

Melting points were determined in an Electro Thermal IA, 9100 apparatus and are uncorrected. ^1H NMR spectra were recorded in CDCl_3 in a Bruker 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference. NMR spectra processed with MESTRE 12.0.0 program. Electronic Impact-Mass Spectra (EI-MS) was obtained in a JEOL JMS-AX505HA mass spectrometer. X-ray data were collected in a Bruker Smart APEX AXS CCD area detector with a graphite monochromator and Mo K α radiation ($k = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature.



Scheme 1. Synthesis of mono, di, tri and tetra benzylated curcuminoids.

Results and Discussion

The Fig. 1A and 1B show characteristic signals for methyl hydrogens of benzyl group resonating at 5.20ppm (2H) for mono- and (4H) di- benzylated curcuminoid, respectively. On the other hand, signals are observed at 3.96 ppm (2H) and 5.16 ppm (4H) for tri-benzylated curcuminoid (Fig. 1C), finally signals at 3.37 ppm (4H) and 5.16 ppm (4H) for tetra-benzylated curcuminoid (Fig. 1D) can be observed.

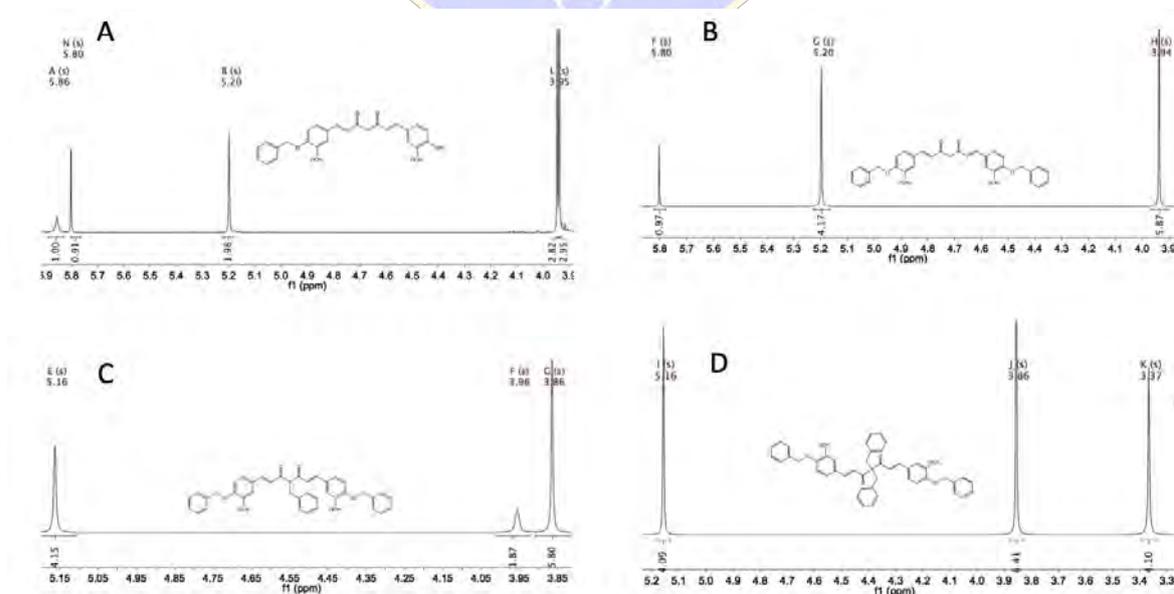


Figure 1. Spectra of mono, di, tri and tetra benzylated curcuminoids.

The importance to obtain for first time the structures for di and tri benzylated curcuminoides (See Fig. 2) is that it could explain the molecular interactions with target macromolecules in biological systems because of these compounds can contribute to understanding new physicochemical properties of curcumin.

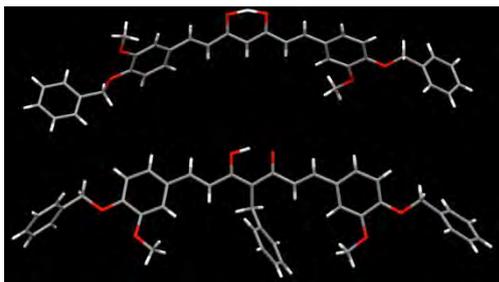


Figure 2. X-ray of di and tri benzylated curcuminoid.

(1E,6E)-1-(4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-diene-3,5-dione (1): yellow powder, 10% yield, m.p. 91.6°C, ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 16.02 (s, 1H), 7.59 (dd, *J* = 15.8, 2.8 Hz, 2H), 7.48-7.26 (m, 5H), 7.15-7.03 (m, 4H), 6.91 (dd, *J* = 23.6, 8.2 Hz, 2H), 6.48 (dd, *J* = 15.8, 2.8 Hz, 2H), 5.86 (s, 1H), 5.80 (s, 1H), 5.20 (s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.94 (s, 3H). EM: 459 m/z (calc 458.17m/z).

(1E,6E)-1,7-bis(4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-diene-3,5-dione (2): yellow powder, 64% yield, m.p. 160 °C. ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 16.01 (s, 1H), 7.58 (d, *J* = 15.8 Hz, 2H), 7.47-7.28 (m, 10H), 7.11-7.04 (m, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.48 (d, *J* = 15.7 Hz, 2H), 5.80 (s, 1H), 5.20 (s, 4H), 3.94 (s, 6H). EM: 549.19 m/z (calc 548.22 m/z).

(1E,6E)-4-benzyl-1,7-bis(4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-diene-3,5-dione (3): yellow powder, 7% yield, m.p. 152 °C. ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.68 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H), 7.47-7.14 (m, 16H), 7.06-6.89 (m, 4H), 6.89-6.76 (m, 4H), 5.15 (s, 4H), 3.95 (s, 2H), 3.85 (s, 6H). EM: 638 m/z (calc 638.26m/z).

(1E,6E)-4,4-dibenzyl-1,7-bis(4-(benzyloxy)-3-methoxyphenyl)hepta-1,6-diene-3,5-dione (4): yellow powder, 15% yield, m.p. 147.4°C. ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.66 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H), 7.46-6.92 (m, 22H), 6.90-6.78 (m, 4H), 6.52 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H), 5.16 (s, 4H), 3.86 (s, 6H), 3.37 (s, 4H). EM: 728 m/z (calc 728.31m/z).

Conclusions

This investigation demonstrated that the synthesis using Br-Bn and K₂CO₃/ Acetone was successful to obtain four derivatives of curcumin. Single crystals of di and tri-benzylated curcuminoid compounds were successfully obtained by slow evaporation of ethyl acetate at room temperature. ¹H NMR and EM were used to confirm the functional groups. Also it is reported that benzylation of some drugs can improve their specificity and effect on the body.¹⁰

Acknowledgements

Raúl G. Enríquez acknowledges support from DGAPA, UNAM (IN208516) and CONACyT (CB-252524). Marco A. Obregón-Mendoza acknowledges CONACyT CVU 599367, William Meza acknowledges CONACyT CVU 662487 and Yair Alvarez Ricardo acknowledges CONACyT CVU 662486.

References

- Menon, V. P. Sudheer, A. R. In: Aggarwal, B. B., Surth, Y. Shishodia, S. (eds.). 2007. *Springer*, 595, U.S. A., 105.
- Anand, P., Kunnumakkara, A. B., Newman, R. A., Aggarwal, B. B. *Mol. Pharm.* 2007, 4, 807.
- Pfeiffer, E. Hoehle S. I. Walch, S. G., Riess, A., Sólyom, A. M., Metzler, M. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55, 538.
- Mishra, M. K., Sanphui, P., Ramamurty, U., Desiraju, G. R. *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 3054.
- He, Y., Huang, Y., Cheng, Y. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 1021.
- Sanphui, P., Goud, N. R., Khandavilli, U. B. R., Nangia, A. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 4135

Chattopadhyay, G., Chakraborty, S., Saha, C. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 4068.

Oehlke, J., Brudel, M., Blasing, I. E. *J. Chromatogr. B*, **1994**, 655, 105.

Bong, P. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2000**, 21, 81.

Chauvignac, C., Miller, C. N., Srivastava, S. K., Lewis, J. W., Husbands, S. M., Traynor, J. R. *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 1676.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de nuevas saponinas 22-oxocolestánicas.

Jazmín Ciciolil Hilario Martínez¹, María Antonieta Fernández Herrera², Jesús Sandoval Ramírez¹, Zhendong Jin³.

1. Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales. BUAP. México.

2. Departamento de Física Aplicada. Laboratorio de Biomoléculas. CINVESTAV-Unidad Mérida. México.

3. College of Pharmacy. The University of Iowa. USA.

ciciolil.hilario@correo.buap.mx

Resumen

Se realizó la transformación de la diosgenina en saponinas 22-oxocolestánicas con el propósito de encontrar nuevos agentes anticancerígenos selectivos. La síntesis se inició con una reacción altamente quimioselectiva que involucra la apertura de los anillos E y F, con excelente rendimiento. El compuesto esteroidal colestánico intermediario trihidroxilado se protegió adecuadamente para realizar glicosidaciones selectivas en C-3 con mono-, di- y trisacáridos. El proceso global de protección del donador y de desprotección del glicósido, se llevó a cabo con alto rendimiento.

Introducción

El cáncer es una de las enfermedades crónico-degenerativas más alarmantes, figurando mundialmente como la segunda causa de mortalidad; así, en el 2015 se reportaron 8.8 millones de defunciones.¹ A pesar de que diversas investigaciones se han desarrollado para combatir este padecimiento, no se ha encontrado una cura efectiva, siendo la radio y la quimioterapia los tratamientos clínicos más empleados. La falta de selectividad de fármacos empleados en quimioterapia (cisplatino, carboplatino, paclitaxel, docetaxel, ifosfamida, 5-fluorouracilo y otros), provoca numerosos efectos secundarios indeseables, que en muchas ocasiones conducen a severas complicaciones y a la muerte.

En este sentido, uno de los productos naturales sumamente selectivo que ha atraído la atención científica es el potente agente citotóxico OSW-1 (figura 1), aislado de los bulbos de *Ornithogalum saundersiae*.² Su actividad anticancerígena es de 10 a 100 veces más eficaz que la mitomicina C, la adriamicina e incluso el taxol.³ Sin embargo, su limitada disponibilidad de fuentes naturales, ha conducido a la investigación de rutas sintéticas del OSW-1 y de análogos, que permitan obtener agentes anticancerígenos en cantidades significativas.

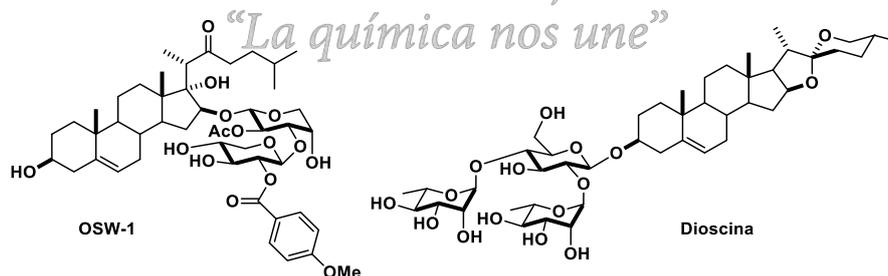


Figura 1 Estructura de glicósidos naturales

Nuestro grupo de trabajo se ha especializado en desarrollar metodologías para efectuar la apertura selectiva del anillo E y/o del anillo F en saponinas esteroidales, obteniendo estructuras análogas a la aglicona del OSW-1.⁴ Las estructuras 22-oxocolestánicas que hemos reportado, han presentado importante actividad antiproliferativa en líneas celulares de cáncer cervicouterino como ViBo, CaSki y HeLa.⁵ Los excelentes resultados obtenidos han puesto de manifiesto que la cadena 22-oxocolestánica juega un papel determinante en la actividad biológica y que ésta puede ser alterada por la inserción de diversos grupos sobre los diferentes hidroxilos.

Por otra parte, la dioscina, 2,4-di-*O*-(α -L-ramnopiranosil)- β -D-glucopiranosilo de diosgenina (figura 1), se encuentra entre las saponinas espirostánicas más estudiadas desde el punto de vista biológico debido a que genera potente actividad inhibitoria del crecimiento de varios tipos de células cancerígenas. Cabe destacar que otras saponinas que contienen el azúcar de la dioscina también poseen importante actividad biológica.⁶

Anteriormente, nuestro grupo de investigación reportó glicósidos 22-oxocolestánicos sobre la posición C-26, los cuales manifestaron buena actividad antiproliferativa pero había quedado relegada la síntesis de nuevos glicósidos en C-3. Con base en lo anteriormente mencionado, el objetivo particular en este trabajo fue generar glicósidos 22-oxocolestánicos que contengan el fragmento trisacárido conocido como β -chacotriosilo y comparar su actividad biológica con mono- y di-sacáridos.

Metodología

En la figura 2 se muestra la ruta de síntesis de los glicósidos 22-oxocolestánicos. El diacetato de (25*R*)-22,26-epoxicolesta-5,22-dieno-3 β ,16 β -diilo (**2**), generado a partir de la diosgenina (**1**), se obtuvo mediante la fisión selectiva del anillo E empleando Et₂O-BF₃ y anhídrido acético. Un tratamiento ácido posterior permitió obtener la estructura 22-oxo-26-hidroxicolestánica **3**, la cual fue protegida en C-26 como un éter silílico y desprotegida en C-3. Posteriormente, las glicosidaciones se realizaron mediante el empleo de tricloroacetimidatos como donadores (**10**, **17** o **20**) y utilizando TMSOTf como promotor de acoplamiento, en condiciones anhidras, a -20 °C. La desprotección del grupo silílico se efectuó empleando NBS y los acetatos de los azúcares con metanolato de sodio, bajo condiciones cuidadosas para evitar la desprotección del acetato en C-16.

La síntesis del donador **10** se inició con la per-acetilación de la glucosa utilizando Ac₂O y Et₃N, posteriormente se desprotegió la posición anomérica con acetato de hidrazina, obteniendo la α/β -glucosa tetraacetilada **8**. El hidroxilo de la posición anomérica se transformó en el correspondiente tricloroacetimidato **10**, con CCl₃CN y DBU.

Para generar el donador **17** primero se preparó el tioglicósido **11**, el cual fue desprotegido con NaOH y protegido selectivamente en las posiciones 3' y 6' utilizando 1-(benzoiloxi)benzotriazol (1-BBTZ) y Et₃N. El tricloroacetimidato **14** fue preparado bajo la misma metodología que **10** y empleado para obtener el trisacárido **15**. Posteriormente se desprotegió la posición anomérica de **15** y se formó el correspondiente tricloroacetimidato.

El donador **20** se preparó por una metodología análoga a la de **10**.

Discusión de resultados

Dada la importancia de las estructuras 22-oxocolestánicas, la nueva ruta que implica la generación de estructuras dihidropiránicas resultó eficaz para la síntesis a gran escala. Los tricloroacetimidatos sintetizados mostraron excelentes propiedades como donadores, así como mejor facilidad en cuanto a su preparación, reactividad y aplicabilidad en general.

Se observó que el acetato en C-16 es bastante estable en los medios empleados, hecho que permitió efectuar la desprotección selectiva en C-3, de **4**, y la desprotección de los glicósidos.

Las glicosidaciones en C-3 del esteroide arrojaron buenos rendimientos y diastereoselectividad, siendo el anmero β el único producto en el caso de **10** y **20** y el producto mayoritario en el caso de **17**.

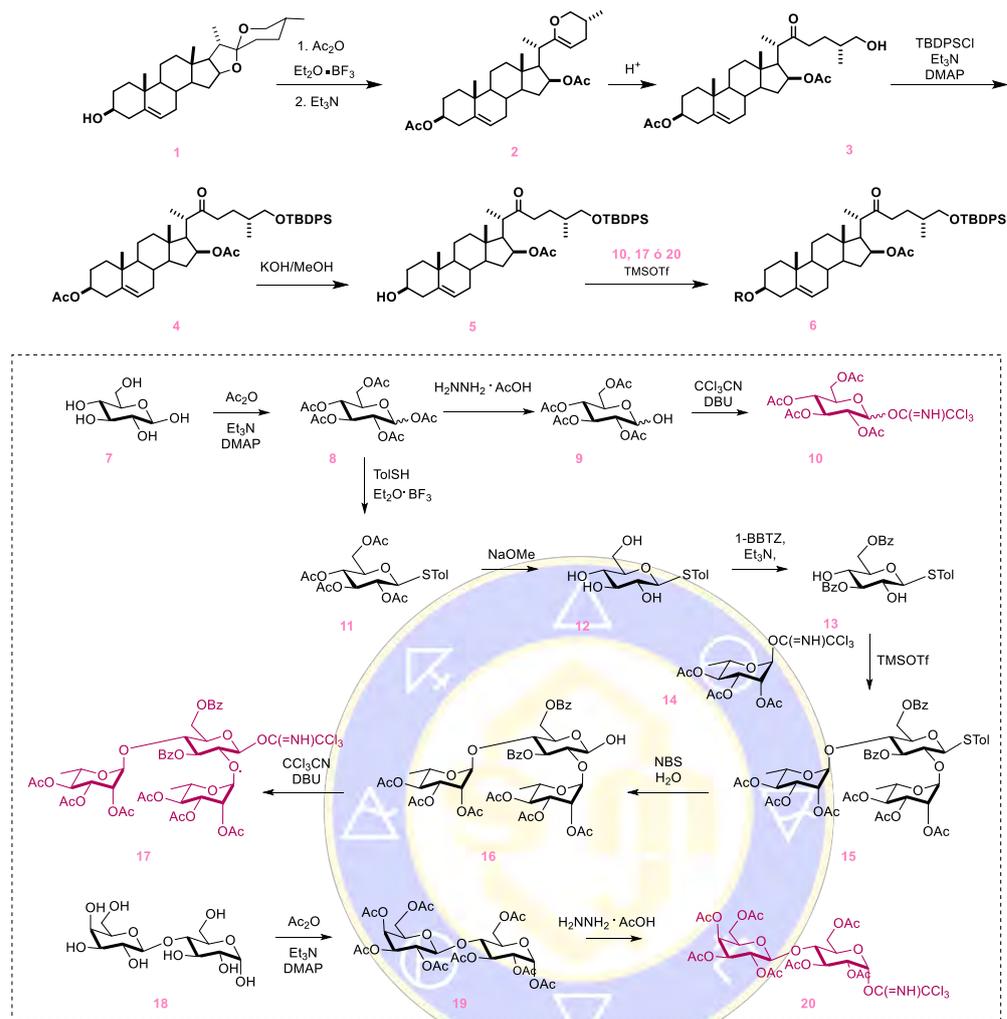


Figura 2. Ruta de síntesis de compuestos 22-oxocholestanicos glicosilados.

Todos los productos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas. Como ejemplo, en la figura 3 se muestra el glicósido generado a partir de 5 y 17. Entre las señales más importantes del compuesto 22-oxochacotriósido 21 se encuentran los carbonos anoméricos en 99.2 (C-1''), 99.2 (C-1''') y 97.1 ppm (C-1'), en 213.2 ppm la señal para el carbonilo de cetona (C-22) y de los acetatos en 165.2 – 137.3 ppm, en 140.2 y 121.8 ppm las señales de los carbonos vinílicos 5 y 6.

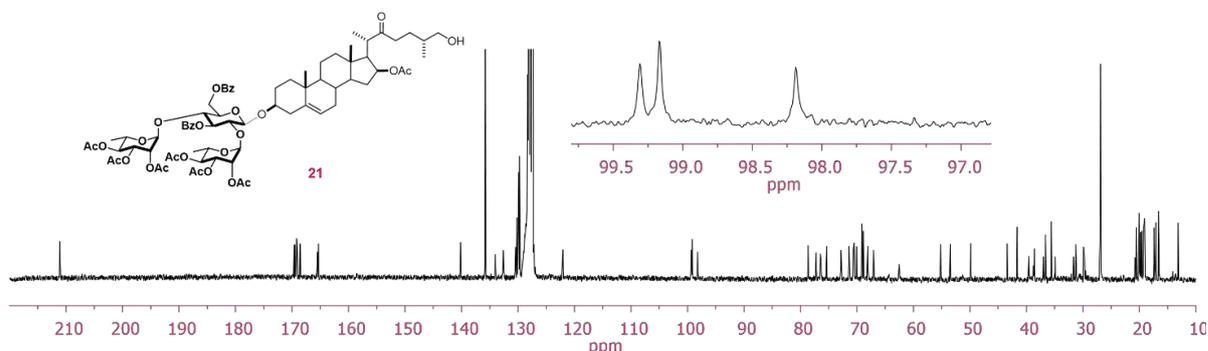


Figura 4. Espectros de RMN de ^{13}C del derivado 22-oxochacotriósido 21.

Conclusiones

Se sintetizó una nueva familia de glicósidos 22-oxocolestánicos. Los nuevos glicósidos serán probados en células de cáncer cérvicouterino HeLa, ViBo y CaSki. La ruta mostrada en la figura 2 constituye el camino más corto para la formación de compuestos 22-oxocolestánicos y la más eficiente. El compuesto dihidropiránico **2** es muy versátil y con éste se puede tener acceso a una diversidad de compuestos 22-oxocolestánicos, que hasta ahora habían sido de difícil obtención.

Referencias

<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/>, 2017 (último acceso: 02.10.17).

Kubo, S.; Mimaki, Y.; Terao, M.; Sashida, Y.; Nikaido, T.; Ohmoto, T. *Phytochemistry* **1992**, 31, 3969.

Mimaki, Y.; Kuroda, M.; Kameyama, A.; Sashida, Y.; Hirano, T.; Oka, K.; Maekawa, R.; Wada, T.; Sugita, K.; Beutler, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1997**, 7, 633.

(a) Fernández-Herrera, M. A.; Sandoval-Ramírez, J.; Meza-Reyes, S.; Montiel-Smith, S. *J. Mex. Chem. Soc.* **2009**, 53, 126. (b) Hilario-Martínez, J. C.; Zeferino-Díaz, R.; Muñoz-Hernández, M. A.; Hernández-Linares, M. G.; Cabellos, J. L.; Merino, G.; Sandoval-Ramírez, J.; Jin, Z.; Fernández-Herrera, M.A. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1772.

(a) Fernandez-Herrera, M. A.; Mohan, S.; Lopez-Muñoz, H.; Hernandez-Vazquez, J. M. V.; Perez-Cervantes, E.; Escobar-Sanchez, M. L.; Sanchez-Sanchez, L.; Regla, I.; Pinto, B. M.; Sandoval-Ramirez J. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 4827. (b) Fernández-Herrera, M. A.; López-Muñoz, H.; Hernández-Vázquez, J. M. V.; López-Dávila, M.; Mohan, S.; Escobar-Sánchez M. L.; Sánchez-Sánchez, L.; Pinto, B. M.; Sandoval-Ramírez, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, 46, 3877. (c) Sanchez-Sanchez, L.; Escobar, M. L.; Sandoval-Ramírez, J.; López-Muñoz, H.; Fernández-Herrera, M. A.; Hernández-Vázquez, J. M. V.; Hilario-Martínez, C.; Zenteno, E. *Apoptosis* **2015**, 20, 1623.

(a) Trouillas, P.; Corbière, C.; Liagre, B.; Duroux, J. L.; Beneytout, J. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 1141. (b) Wei, Y.; Xu, Y.; Han, X.; Qi, Y.; Xu, L.; Xu, Y.; Yin, L.; Sun, H.; Liu, K.; Peng, J. *Food. Chem. Toxicol.* **2013**, 59, 118. (c) Lv, L.; Zheng, L.; Dong, D.; Xu, L.; Yin, L.; Xu, Y.; Qi, Y.; Han, X. Peng, J. *Food. Chem. Toxicol.* **2013**, 59, 657. (d) Zhao, X.; Xu, L.; Zheng, L.; Yin, L.; Qi, Y.; Han, X.; Xu, Y.; Peng, J. *Phytomedicine*, **2016**, 23, 274. (e) Aumsuwan, P.; Khan, S. I.; Ikhlas A. Khan, I.A.; Ali, Z.; Avula, B.; Walker, L. A.; Zia Shariat-Madar, Z.; Helferich, W. G.; Katzenellenbogen, B. S.; Dasmahapatra, A. K. *Arch. Biochem. Biophys.* **2016**, 591, 98.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

A Regioselective Synthesis of Lutein Monoesters

Carolina Silva Cuevas,¹ Humberto L. Mendoza-Figueroa,¹ Anahí C. Sánchez-Chávez,² Luis A. Polindara-García,² Saray Oliveros-Cruz,³ Mario D. Torres-Cardona³ and J. Armando Luján-Montelongo^{4*}

1. Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México
2. Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.
3. Piveg, S. de R. L. de C. V., Camino a San José de Guanajuato s/n Ex-Hacienda de Estrada, 38020 Celaya, Guanajuato, México.

jalujanm@cinvestav.mx

An enzymatic approach for the synthesis of lutein monoesters was developed. Unmatched regioselectivity of acylations catalyzed by Novozyme-435 and commercially available acyl sources (vinyl propionate and vinyl stearate) was obtained through a simple experimental set-up. T

Lutein, a xanthophyll carotenoid abundant in marigold flowers (*Tagetes spp.*), is found mainly in the form of ester derivatives. Here we present an enzymatic approach for the regioselective synthesis of 3-O-acyl monoester lutein derivatives (up to 25:1 ratio), using immobilized *Candida albicans* lipase B (a lipase (Novozyme-435), and vinyl carboxylates (e. g. vinyl propionate and stearate) as acyl donors. This methodology addresses the challenging problem of regioselective monoesterification of lutein, potentially enabling specific bioavailability studies and semisynthetic routes to other monoester xanthophyll carotenoids.

An important subclass are the xanthophylls. Lutein (1) and zeaxanthin are two members of this family (Figure 1A) and are constituents of the macular pigment (MP) in the retina.¹ The main natural source of 1 for industrial-scale extraction are marigold flowers² (*Tagetes spp.*) where fatty acid derivatives (2-4) are abundant (Figure 1B).

Lutein esters bioavailability and stability are reportedly higher compared to free lutein.^{3,4} Thus, growing interest has generated an increasing number of studies examining lutein

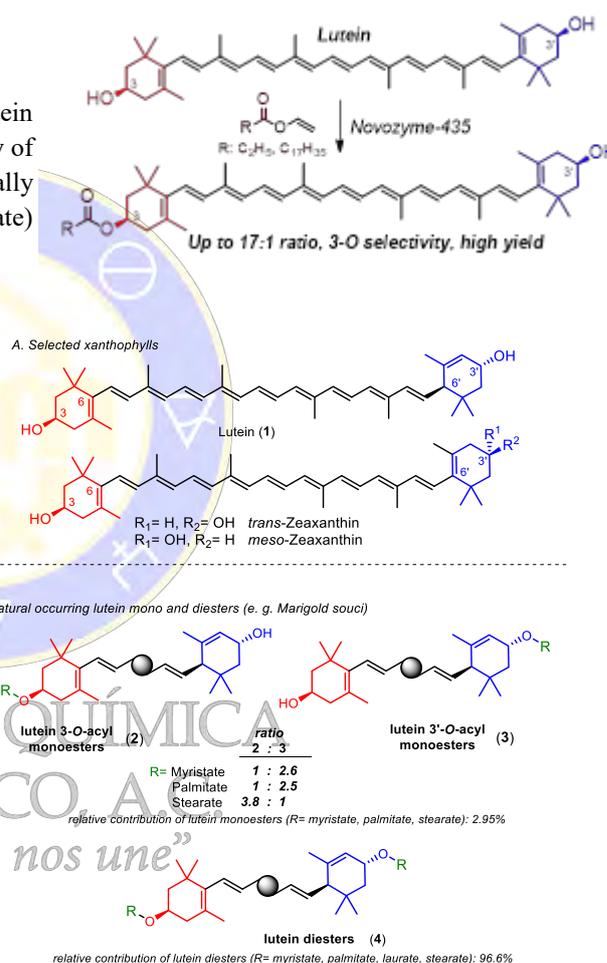


Fig 1. A. Structures of lutein (1), *meso* and *trans* zeaxanthin. **B.** Representative lutein monoesters and diesters found in marigold natural sources and commercial lutein supplements. Percentages denote lutein ester derivative contribution of total lutein in fresh flowers of “Safari Scarlet” marigold souci (*Tagetes patula L.*) one of the major sources of lutein esters. Data from ref. 2.

¹ R. A. Bone, J. T. Landrum and S. L. Tarsis, *Vision Res.*, 1985, **25**, 1531–1535.

² E. S. M. Abdel-Aal and I. Rabalski, *J. Agric. Food Chem.*, 2015, **63**, 9740–9746.

³ P. E. Bowen, S. M. Herbst-Espinosa, E. A. Hussain and M. Stacewicz-Sapuntzakis, *J. Nutr.*, 2002, **132**, 3668–3673.

⁴ M. D. Torres-Cardona, G. Rodríguez and G. C. Schloemer, US Pat. Appl. 2004 0158097 A1, 2004.

esters properties, structure, biosynthesis, analysis and occurrence. Lutein monoesters (**2**, **3**) and diesters (**4**) from marigold feature similar acyl components, including myristoyl, palmitoyl, and stearoyl fragments.² The most prevalent lutein regioisomers are 3'-O acyl regioisomers (**3**).

Synthetical studies of lutein monoesters (**2**, **3**) are not abundant (Figure 2).⁵ The apparent cause of mono-ester absence regarding preparative methods, can be inferred from the total lutein composition in many natural sources: mono-esters compromise as low as 1.2% of total lutein, in contrast to diesters in which the ratio rises to ca. 98% (50.2% mixed and 48% homogeneous diesters); **but most importantly, the regio differentiation challenge between the two lutein hydroxyl FGs.**

Due to our interest in xanthophyll derivatives,⁶ an enzyme-based strategy for the regioselective monoacylation of lutein was explored. Early experimental incursions utilized enriched samples of lutein (**1**) (ca. 90%), vinyl acetate and selected lipases such as *Pseudomonas fluorescens* lipase (PFL), *Burkholderia cepacia* lipase (BCL) and immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase (iPCL), lipase acrylic resin from *Candida antarctica* (Novozyme-435, iCALB), *Aspergillus niger* lipase (ANL) and lipase from porcine pancreas (PPL). All systems were evaluated on activity, chemo and regioselectivity. After extensive experimental trials, we found that monoacylations were improved by using vinyl propionate as the acyl source and Novozyme-435 as the enzymatic catalyst. All the experiments were monitored by normal phase HPLC (Figure 3).

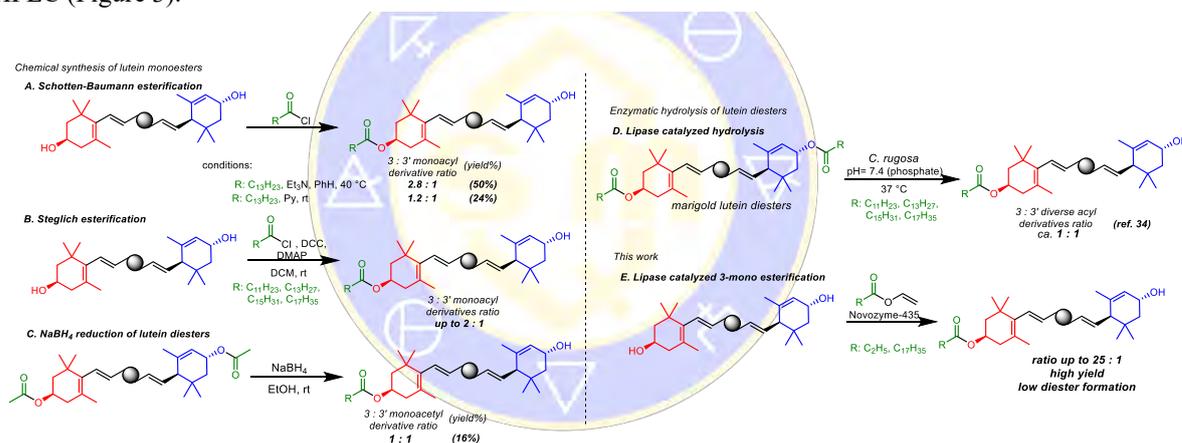
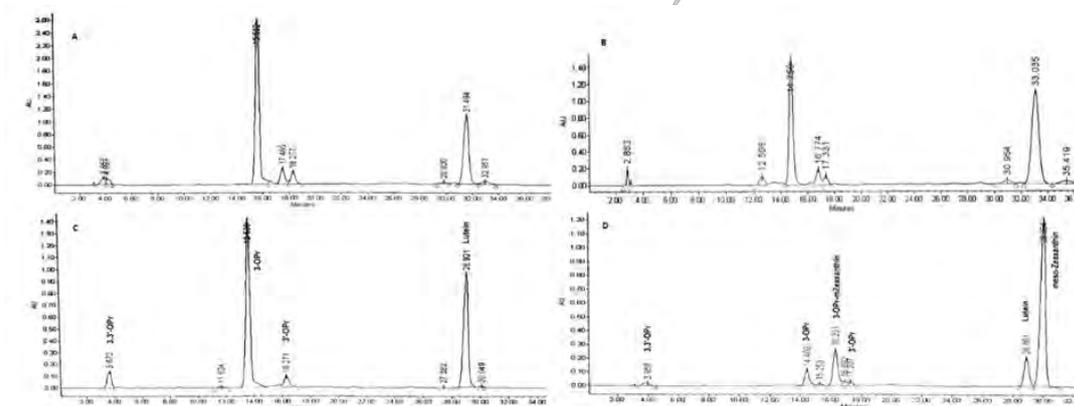


Figure 2. A-C. Chemical monoacylations of lutein and reduction of lutein diacetate. D. Enzymatic hydrolysis of lutein diesters from marigold (*T. erecta*). E. This work.

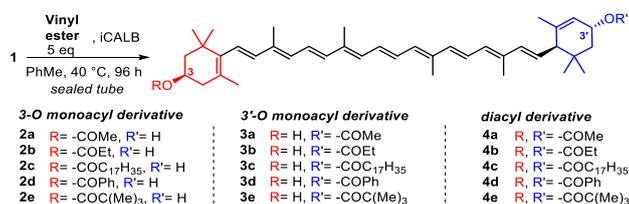


⁵ (a) F. Khachik and G. R. Beecher, *J. Agric. Food Chem.*, 1988, **36**, 929–937. (b) D. E. Breithaupt, U. Wirt and A. Bamedi, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 66–70. (c) J. C. Young, E. S. M. Abdel-Aal, I. Rabalski and B. A. Blackwell, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 4965–4972. (d) P. Molnár, E. Osz, F. Zsila, M. Simonyi and J. Deli, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 2349–2357.

⁶ A. C. Sánchez-Chávez, H. L. Mendoza-Figueroa, S. Oliveros-Cruz, M. D. Torres-Cardona, J. A. Luján-Montelongo and L. A. Polindara-García, *European J. Org. Chem.*, 2018, **2018**, 3202–3210.

Figure 3. A. HPLC analysis of lutein monopropionylation (ret. t: lutein-3-propionate 15.5 min, lutein 3'-propionate 18.2 min, lutein 34.4 min). B. HPLC analysis of lutein monostearoylation (ret. t: lutein-3-stearate 14.7 min, lutein-3'-stearate 17.3 min, lutein 33.0 min). C. HPLC analysis of monopropionylation control experiment using lutein 99%+ purity. D. HPLC analysis of monopropionylation of a zeaxanthin enriched mixture.

Table 1. Acyl donor screening for the iCALB-catalyzed monoacylation of **1**



The acylation regioselectivity was enhanced by switching to ethereal solvents and toluene (Table 1). Further optimization consisted on screening different acyl sources, leading to a regioselective stearylation with a regioselectivity up to 7.2 : 1, with preference towards the 3'-ionone acylation in all cases excepting benzoate and pivalate which sterical hindrance prevented lutein acylation.

Entry	Vinyl ester	Yield (%)				3-O : 3'-O ratio
		1	2	3	4	
1	Acetate - a	(64.3)	(8.7)	(8.1)	-	1.1 : 1
2	Propionate - b	(16.5)	(59.0)	(4.8)	(8.7) ^a	12.3 : 1
3	Stearate - c	(48.7)	(34.4)	(4.8)	(1.9)	7.2 : 1
4	Benzoate - d	(75.6)	(2.1)	(2.2)	-	1 : 1
5	Pivalate - e	(82.2)	(1.2)	(0.7)	-	1.7 : 1

^c Approximate value (overlaps with zeaxanthin dipropionate).

Conclusions

We have developed a simple, yet unprecedented, enzymatic methodology for the highly regioselective synthesis of 3-O monoester lutein derivatives. Further investigations are being developed, including the syntheses of structurally diverse lutein monoesters, and their transformation to additional monoacyl derivatives of other xanthophylls. As monoesterification of lutein is expected to impart distinct features (solubility for example), compared to lutein diesters or free lutein, specific properties of these derivatives, such as bioavailability, are meant to be explored soon.

DE MEXICO, A.C.
 "La química nos une"

Constituyentes químicos de una población de *Mikania cordifolia* y análisis comparativo del contenido metabólico de la especie

Yesica Cruz-Martínez, Guillermo Delgado

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México

yesica_11@comunidad.unam.mx, delgado@unam.mx

El extracto CH₂Cl₂/MeOH obtenido de partes aéreas de la especie vegetal *M. cordifolia* colectada en el estado de Hidalgo fue analizado mediante procedimientos convencionales de extracción, separación y elucidación de la estructura molecular. Se caracterizaron los siguientes compuestos: acetato de β-amirilo, acetato de lupeilo, β-sitosterol, estigmasterol, 15-*O*-(4'-hidroxi-metacril)-micrantólida, 15-*O*-(2'-hidroxi-isobutiril)-micrantólida, 15-*O*-(4'-hidroxi-metacril)-14-*O*-acetil-micrantólida, 15-*O*-(3'-cloro-2'-hidroxi-isobutiril)-micrantólida y jaceosidina. La comparación de los resultados obtenidos con respecto a los reportados de la misma especie en otros países de América indican que la planta mantiene un metabolismo secundario constante, tanto en triterpenos pentacíclicos como en lactonas sesquiterpénicas del subgrupo de las melampólidas.

Introducción

La especie vegetal *Mikania cordifolia* (L.f.) Willd (popularmente conocida como “guaco”) pertenece a la familia Asteraceae. Es originaria de América y en México se localiza principalmente en los estados costeros del Golfo de México y del Océano Pacífico. Esta especie se utiliza en la medicina tradicional de varios países para el tratamiento de enfermedades respiratorias y mordeduras de serpiente.¹ Por otra parte, se han descrito diversas actividades biológicas para la especie, dentro de las cuales destaca la actividad tripanocida, leishmanicida e insecticida.^{2,3} Desde el punto de vista de la química se ha señalado en esta especie diversos metabolitos secundarios que incluyen esteroides, terpenos, flavonoides y lactonas sesquiterpénicas.⁴ Con el fin de ponderar las variaciones en el contenido metabólico de esta especie, en el presente trabajo de investigación se realizó el estudio químico de una población recolectada en el estado de Hidalgo.

Materiales y métodos

Se trabajaron 2.5 kg de partes aéreas de *M. cordifolia* colectadas en el estado de Hidalgo en marzo del 2016, el material vegetal seco y molido se sometió a extracciones sucesivas, inicialmente maceración con hexano durante 48 h por triplicado, la segunda extracción se realizó utilizando una mezcla CH₂Cl₂/MeOH (1:1) durante 48 h por triplicado. De acuerdo a la cromatografía en capa fina (CCF) de ambos extractos se decidió realizar el análisis químico del extracto CH₂Cl₂/MeOH. El fraccionamiento primario fue por cromatografía en columna abierta con fase estacionaria de gel de sílice y elución con mezcla de hexano-acetato de etilo en diferentes proporciones, la separación fue seguida por CCF con la finalidad de agrupar los eluatos por su perfil cromatográfico. Al finalizar la separación se obtuvieron 14 fracciones codificadas secuencialmente con las letras A-N. Posteriormente se realizaron fraccionamientos sucesivos utilizando gel de sílice, así como sephadex LH-20 y diferentes sistemas de elución hasta la obtención de productos naturales puros, mismos que se sometieron a análisis espectroscópicos de RMN ¹H y RMN ¹³C, así como análisis espectrométrico de masas por impacto electrónico.

Resultados y discusión

Del análisis químico del extracto CH₂Cl₂/MeOH proveniente de partes aéreas de *M. cordifolia* se logró el aislamiento y caracterización de siete compuestos que se muestran en la **Figura 1**. Específicamente de la fracción C se logró obtener el acetato de β-amirilo (**1**) y acetato de lupeilo (**2**), de la fracción D β-sitosterol y estigmasterol, de la fracción L cuatro lactonas sesquiterpénicas: 15-*O*-(4'-hidroxi-metacril)-micrantólida (**3**), 15-*O*-(2'-hidroxi-isobutiril)-micrantólida (**4**), 15-*O*-(4'-hidroxi-metacril)-14-*O*-acetil-micrantólida (**5**)

y 15-*O*-(3'-cloro-2'-hidroxi-isobutiril)-micrantólida (**6**), finalmente de la fracción M se obtuvo la jaceosidina (**7**).

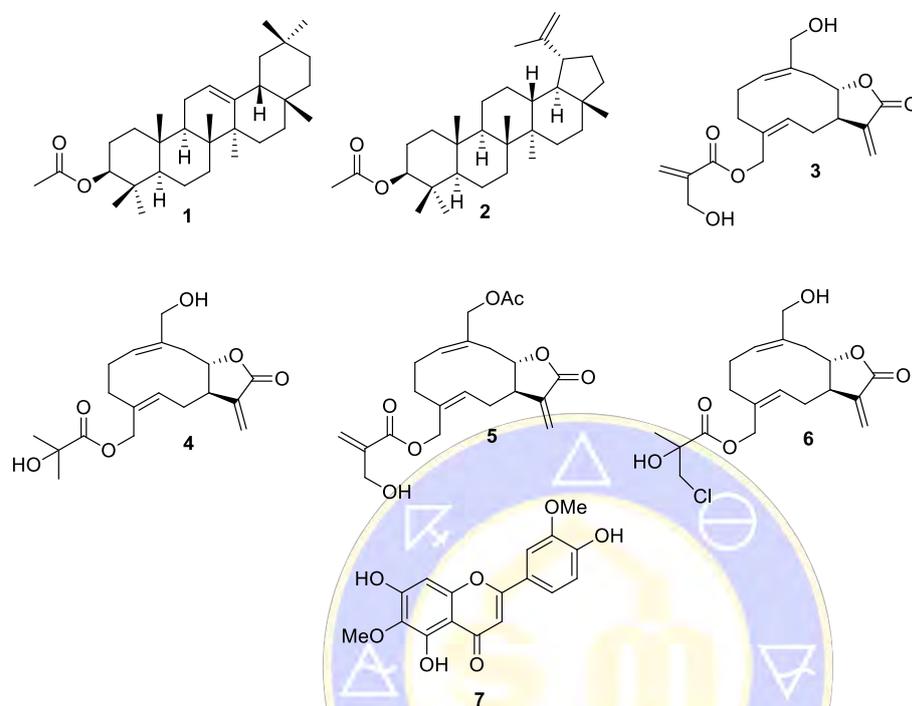


Figura 1. Compuestos aislados de *Mikania cordifolia*

El compuesto **7** se aisló como un polvo amarillo pálido, los espectros de RMN de ^1H y RMN de ^{13}C mostraron señales características de una flavona. El espectro de RMN de ^1H mostró tres señales en δ_{H} 6.73, 6.88 y 7.44 que representan los protones del C3, C8 y C2', las señales dobles en δ_{H} 6.91 ($J=2.0$ Hz) y 7.47 ($J=8.0$, $J=2.0$ Hz) representan los protones del C5' y C6' del anillo B. Dos singuletes en δ_{H} 3.73 y 3.93 corresponden a los protones de dos grupos metoxilo. El espectro de RMN de ^{13}C mostró una señal en δ_{C} 182.5 correspondiente al grupo carbonilo, mientras que las señales en δ_{C} 56.9 y 60.5 se asignaron a los dos grupos metoxilo. En general la identificación de los compuestos se realizó mediante el análisis de sus características físicas y espectroscópicas así como la comparación de éstas con las informadas en la literatura.

“La química nos une”

Como parte de los trabajos sobre la composición química de la especie *M. cordifolia* se han estudiado poblaciones colectadas en diferentes localidades de Brasil.⁵ Los resultados mostraron similitud de las poblaciones respecto a la composición de triterpenos como α -amirina, lupeol, lupenona, acetato de α -amirilo, acetato de β -amirilo, taraxasterol, campesterol y β -sitosterol. Por otra parte, en Puerto Rico reportaron la elemanólida micordilina.⁶ En México se estudiaron tres poblaciones de ésta especie colectadas en Michoacán, Guerrero y Chiapas, reportando β -sitosterol, lupeol, las lactonas sesquiterpénicas **3-6** aisladas en el presente trabajo de investigación, además de la lactona micrantólida y la 15-*O*-(3'-hidroxi-isobutiril)-micrantólida.⁷ De Argentina (Salta y Catamarca) se trabajaron dos colectas donde se caracterizaron las lactonas **3**, **4** y **6**, así como 15-*O*-(isobutiril)-micrantólida y 15-*O*-(metacril)-micrantólida.⁸ Finalmente, de una población de Costa Rica se aislaron las lactonas **3**, **4** y **5**, así como la micrantólida.⁹ Estos resultados indican que las lactonas sesquiterpénicas de tipo melampólida son las más comunes en la especie. Es pertinente resaltar que los países de América mencionados anteriormente coinciden en las condiciones climáticas, destacando una temperatura promedio de 25-30 °C y precipitación de 850-1800 mm durante todo el año.

Conclusiones

El aislamiento y caracterización de los compuestos **1-7** contribuye al conocimiento químico de la especie *M. cordifolia*. Cabe destacar que es la primera ocasión que se informa la presencia del compuesto **7** en el género. Por otra parte, la comparación de los resultados obtenidos hasta el momento con respecto a los de otras poblaciones de *M. cordifolia* (tanto de México como de Latinoamérica) indica que hay una gran similitud en su contenido metabólico, tanto en triterpenos pentacíclicos como en lactonas sesquiterpénicas del subgrupo de las melampólidas, específicamente donde la lactona se encuentra cerrada hacia C8 y los carbonos C14 y C15 se encuentran unidos a oxígeno. Lo anterior sugiere que la planta, al no ser invasiva en su hábitat natural en comparación con otras especies del género (*M. micrantha*), mantiene un metabolismo secundario constante.

Agradecimientos

Al personal técnico académico del Instituto de Química, UNAM. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (convenio 815591) y a la DGAPA UNAM (PAPIIT IG200318).

Bibliografía

Felix-Silva, J.; Silva, A.A.; Zucolotto, S.M.; Fernandez, M. Medicinal Plants for the Treatment of Local Tissue Damage Induced by Snake Venoms: An Overview from Traditional Use to Pharmacological Evidence. *Evid. Based. Complement. Alternant. Med.* **2017**. doi.org/10.1155/2017/5748256, 52 pages.

Arias, A.R.; Ferro, E.; Inchausti, A.; Ascurra, M.; Acosta, N.; Rodríguez, E. Mutagenicity, insecticidal and trypanomicidal activity of some Paraguayan Asteraceae. *J. Ethnopharmacol.* **1995**, *45*, 35-41.

Laurella, L.C.; Frank, F.M.; Sarquiz, A.; Alonso, M.R.; Giberti, G.; Cavallaro, L.; Catalán, C.A.; Cazorla, S.I.; Malchiodi, E.; Martino, V.S.; Sulsen, V.P. *In vitro* Evaluation of antiprotozoal and antiviral activities of extracts from Argentinean *Mikania* species. *Sci. World J.* **2012**, doi:10.1100/2012/121253, 6 pages.

Ruffato, L.C.; Gower A.; Schwambach, J.; Moura, S. Genus *Mikania*: chemical composition and phytotherapeutical activity. *Braz. J. Pharmacog.* **2012**, *22*, 1384-1403.

Abrão de Oliveira, P.; Casanova, I.C.; Rodrigues de Oliveira, D.C. Comparative analysis of triterpenoids from *Mikania cordifolia* collected from four different locations. *Rev. Bras. Cien. Farm.* **2006**, *42*, 547-552.

Herz, W.; Subramaniam, P.S.; Murari, R.; Dennis, N.; Blount, J.F. Micordilin, a complex elemanolide from *Mikania cordifolia*. *J. Org. Chem.* **1997**, *42*, 1720-1725.

Ríos, E.; León, A.; Chávez, M.I.; Torres, Y.; Ramírez-Apan, M.T.; Toscano, R.A.; Bravo-Monzón, A.E.; Espinosa-García, F.J.; Delgado, G. Sesquiterpene lactones from *Mikania micrantha* and *Mikania cordifolia* and their cytotoxic and anti-inflammatory evaluation. *Fitoterapia* **2014**, *94*, 155-163.

Gutierrez, A.B.; Oberti, J.C.; Sosa, V.E.; Herz, W. Melampolides from *Mikania cordifolia*. *Phytochemistry* **1987**, *26*, 2315-2320.

Castro, V.; Jakupovic, J.; Bohlmann, F. Germacranolides from *Mikania* species. *Phytochemistry* **1989**, *28*, 527-530.

Síntesis de derivados de la aglicona de la 23-deoxiindiosida.

Jazmín Ciciolil Hilario Martínez¹, María Antonieta Fernández Herrera², Jesús Sandoval Ramírez¹, Félix Luna Morales.³

¹Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales. BUAP. Puebla, Pue. México.

²Departamento de Física Aplicada, Laboratorio de Biomoléculas. CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida, Yuc. México

³Facultad de Ciencias Químicas. Laboratorio de Endocrinología. BUAP. Puebla, Pue. México.

ciciolil.hilario@correo.buap.mx

Resumen

Se realizó la síntesis de un nuevo glicósido esteroide con potencial actividad antiproliferativa. La síntesis se llevó a cabo a partir de la diosgenina, mediante de los anillos E y F, así, se obtuvo una estructura 22-oxocolestánica que contiene un grupo hidroxilo en C-26, el cual se oxidó para obtener el correspondiente derivado aldehídico. Por último, una hidrólisis básica condujo a la aglicona de la 23-deoxiindiosida; su posterior glicosidación condujo al 3β-D-glucopiranosido.

Introducción

La sapogenina esteroide (25*R*)-espirost-5-en-3β-ol (diosgenina), aislada por primera vez de *Dioscorea tokoro* Makino,¹ es uno de los precursores más importantes en la síntesis de fármacos esteroidales. El proceso de transformación de la diosgenina, elaborada por Marker, ha sido fuertemente empleada en la industria farmacéutica, en la elaboración de grandes cantidades de hormonas esteroideas, tales como los progestágenos, andrógenos, corticoesteroides y muchos otros derivados.² Extractos conteniendo diosgenina han sido empleados en la medicina tradicional contra una gran variedad de enfermedades, por su propiedad antidiabética,³ antiinflamatoria,⁴ antioxidante,⁵ antiviral.⁶ Recientemente se ha investigado y demostrado su actividad antiproliferativa contra diferentes líneas celulares cancerosas.⁷

La diosgenina (1) se encuentra presente en una gran variedad de géneros⁸ tales como *Solanum*, *Costus*, *Smilax*, *Trigonella*, *Aletris*, *Trillium* y *Dioscorea*. Ésta se aísla comúnmente en forma de glicósidos; por ejemplo, trillina (2) dioscina (3), indiosido E (4) y balanitina-7 (5) los cuales contienen diversas unidades de azúcares en C-3 (figura 1).

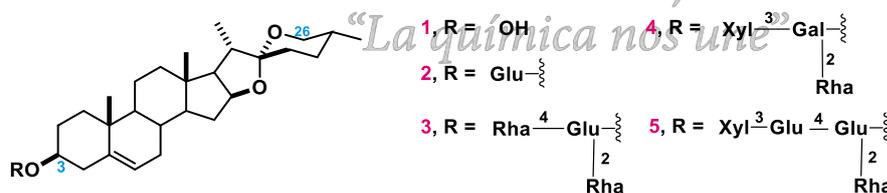


Figura 1. Estructuras de glicósidos de diosgenina (2-5)

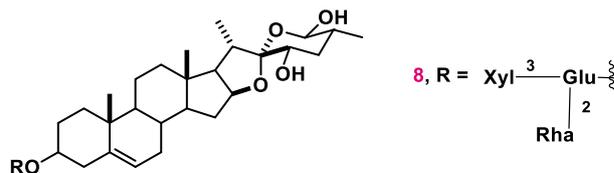


Figura 2. Estructuras de glicósidos del indiosido A (6).

Debido a que la diosgenina presenta propiedades biológicas muy similares a la dioscina, nos interesó conocer si un análogo del indiosido A (6), que contenga solamente un grupo hidroxilo adicional en C-26 y

un residuo de glucosa en C-3 presenta actividad biológica, así como comparar con derivados glicosilados. Para ello, se diseñó y desarrolló una vía sintética (ver figura 3).

Métodos y resultados

La síntesis de la aglicona del 23-dehidroxiindiosido A se realizó a partir de la diosgenina (**1**). Primeramente, se efectuó la apertura regioselectiva del anillo E empleando $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ bajo las condiciones optimizadas por nuestro grupo de trabajo (Figura 3).⁹ Posteriormente, el tratamiento ácido-acuoso permitió abrir cuantitativamente el anillo F, generando el compuesto 22-oxo-26-hidroxilado **9**. El empleo de PCC permitió oxidar selectivamente el grupo hidroxilo en C-26, para formar el aldehído **10**. Después, al realizar una hidrólisis básica se obtuvo la aglicona deseada **11**.

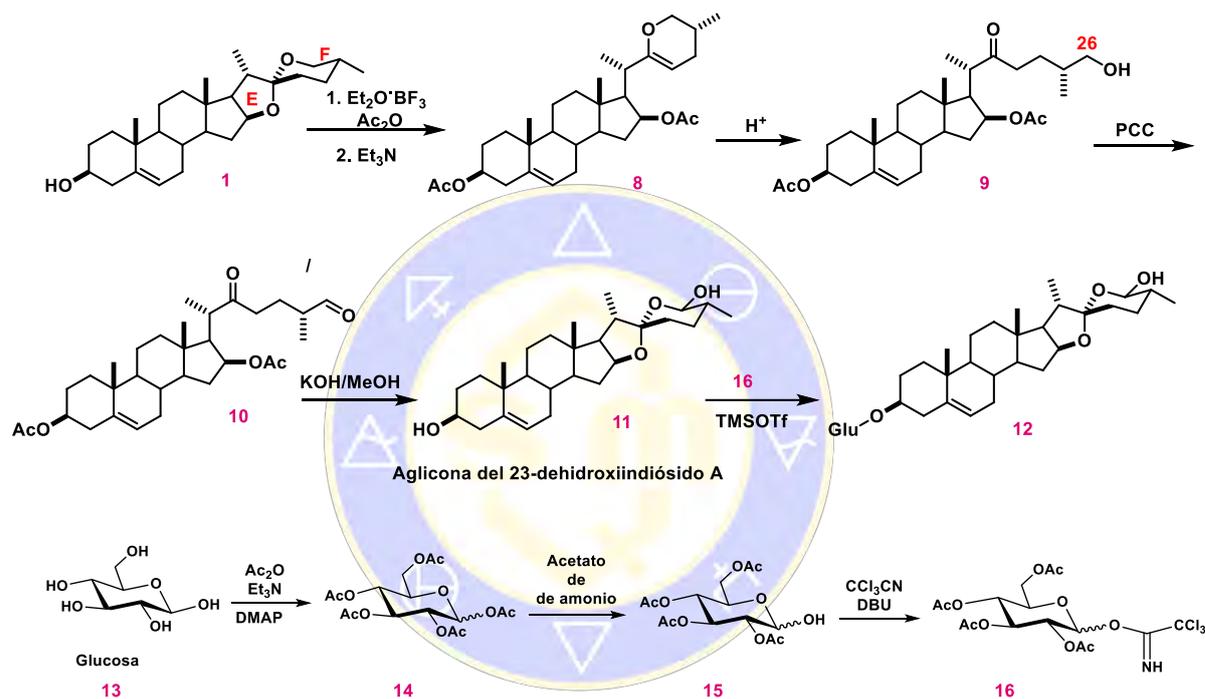


Figura 3. Ruta de síntesis de la aglicona del 3-glucosido de la 26-hidroxidiosgenina.

La glicosidación se realizó empleando como donador un tricloroacetimidato de glucosa, TMSOTf como promotor de la reacción y la aglicona en **11** en medio anhidro. Como primer paso para la preparación del donador, se realizó la per-acetilación en el cual se obtuvo una mezcla de anómeros (**14**). Después se desprotegió selectivamente la posición anomérica para obtener la α/β -glucosa tetracetilada (**15**). Finalmente, el hidroxilo de la posición anomérica se transformó en un tricloroacetimidato (**16**, figura 3) y éste se acopló a la diosgenina, con lo cual se obtuvo el nuevo compuesto 3-glucosido de la 26-hidroxidiosgenina. No se observó el producto de glicosilación en C-26 debido a que es un alcohol secundario más impedido que C-3, por lo cual no se tuvo la necesidad de proteger esta posición.

Todos los productos fueron debidamente caracterizados por las diferentes técnicas espectroscópicas.

Conclusiones

Se diseñó una nueva metodología para sintetizar la 26-hidroxidiosgenina, la cual puede glicosidarse selectivamente en C-3. Se confirmó el potencial del compuesto dihidropiránico **8** como precursor de esteroanos diversamente funcionalizados en el anillo F, compuestos que han mostrado alta actividad antiproliferativa. La aglicona de la 23-deoxiindiosida (**11**) y el glicósido **12**, están siendo evaluados como reguladores del ciclo menstrual y en su efecto en ovarios y útero de ratas Wistar.

Referencias

Tsukamoto, T.; Ueno, Y.; Ohta, Z. *J. Pharm. Soc. Jpn.* 1936, *56*, 931–940

(a) Marker, R. E.; Tsukamoto, T.; Turner, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, *62*, 2525-2532 (b) Djerassi, C.; Rosenkranz G.; Pataki, J.; Kaufmann, S. *J. Biol. Chem.* 1952, *194*, 115-118.

(a) Kalailingam, P.; Kannaian, B.; Tamilmani, E.; Kaliaperumal, R. *Phytomedicine* 2014, *21*, 1154-1161.

(b) Sato, K.; Fujita, S.; Lemitsu, M. *J Steroid Biochem. Mol. Biol.* 2014, *143*, 152-159.

Ebrahimi, H.; Badalzadeh, R.; Mohammadi, M.; Yousefi, B. *J. Physiol. Biochem.* 2014, *70*, 425-432.

(a) Son, I. S.; Kim, J. H.; Sohn, H. Y.; Son, K. H.; Kim, J. S.; Kwon, C. S. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2007, *71*, 3063–3071. (b) Hsu, C.C.; Huang, Y. C.; Yin, M. C.; Lin, S. J. *J. Food Sci.* 2006, *71*, 513–516.

Wang, Y.J. *J Nat Prod.* 2011, *74*, 580–584.

(a) Nie, C.; Zhou, J.; Qin, X.; Shi, X.; Zeng, Q.; Liu, J.; Yan, S.; Zhang, L. *Mol Med Rep.* 2016, *14*, 4349-4359. (b) Ghosh, S.; More, P.; Derle, A.; Kitture, R.; Kale, T.; Gorain, M.; Avasthi, A.; Markad, P.; Kundu, G. C.; Kale, S.; Dhavale, D. D.; Bellare, J.; Chopade, B. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, *15*, 9464-9472. (c) Ding, W.; Jiang, Y.; Jiang, Y.; Zhu, T.; Xu, Y.; Jiang, W.; Zhu, W.; Tang, Z.; Ge, Z.; Ma, T.; Tan, Y. *Int. J. Clin. Exp. Med.* 2015, *8*, 2476-2479. (d) Li, Y.; Wang, X.; Cheng, S.; Du, J.; Deng, Z.; Zhang, Y.; Liu, Q.; Gao, J.; Cheng, B.; Ling, C. *Oncol. Rep.* 2015, *33*, 693-698.

Hostettmann, K.; A. Marston, D. *Chemistry & Pharmacology of Natural Products: Saponins* Cambridge University Press, New York, NY. 1995

Hilario-Martínez, J. C.; Zeferino-Díaz, R.; Muñoz-Hernández, M. A.; Hernández-Linares, M. G.; Cabellos, J. L.; Merino, G.; Sandoval-Ramírez, J.; Jin, Z.; Fernández-Herrera, M. A., *Org. Lett.* 2016. *18*, 1772-1775



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Lactonas sesquiterpénicas y otros constituyentes de *Artemisia ludoviciana* ssp. *mexicana* (Estafiate)**Luann Martínez-Trejo¹**, Guillermo Delgado¹¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria. Coyoacán 04510, Ciudad de México.

luann.martre@comunidad.unam.mx, delgado@unam.mx

Artemisia ludoviciana ssp. *mexicana*, conocida en nuestro país como estafiate, es una especie de aprecio popular en la medicina tradicional de México y se tiene registro de su uso desde la época prehispánica en documentos como el Códice de la Cruz-Badiano. Estudios químicos previos de esta planta demuestran que sus principales metabolitos secundarios son las lactonas sesquiterpénicas.

Con el objetivo de ampliar el conocimiento referente a los constituyentes químicos de esta especie, en este trabajo se informa que de las partes aéreas de *A. ludoviciana* ssp. *mexicana* se aislaron las lactonas sesquiterpénicas estafiatina, ludovicina A, ludovicina B, armexifolina y un dímero de guayanólida; además de la flavona eupatilina y el ciclitol L-quebraquitol.

Introducción

El género *Artemisia* pertenece a la familia Asteraceae (Compositae) y cuenta con aproximadamente 500 especies. Las plantas de este género se caracterizan por ser aromáticas y algunas de ellas poseen diversos usos tradicionales en distintos países. Otra de sus características distintivas es que su contenido metabólico se compone principalmente de lactonas sesquiterpénicas de tipo guayanólidas, eudesmanólidas y germacranólidas. Estos productos naturales son reconocidos por las diversas propiedades biológicas que poseen, tales como actividad antitumoral, antiinflamatoria, antiulcerosa, analgésica, bactericida, antiviral y antiparasitaria, entre otras.¹

La especie *Artemisia ludoviciana* ssp. *mexicana* o estafiate es conocida en nuestro país desde la época prehispánica, y actualmente se usa en la medicina tradicional mexicana para aliviar el dolor abdominal, como vermífugo y antiinflamatorio.² Sus principales metabolitos secundarios son lactonas sesquiterpénicas de tipo guayanólidas, como la estafiatina³, eudesmanólidas como ludovicina A y germacranólidas como la ridentina.^{4,5} También se han aislado compuestos de tipo flavonoides, como la eupatilina y la jaceosidina.⁴ Un estudio del extracto etanólico de *A. ludoviciana* ssp. *mexicana* demostró que inhibe la multiplicación del parásito *Plasmodium yoelii yoelii*, una de las especies causantes de malaria.⁶

Materiales y métodos

Artemisia ludoviciana ssp. *mexicana* fue colectada en la carretera federal México-Cuernavaca (carretera 95), a 8 km al norte de Tres Marías, Estado de Morelos. El depósito de una muestra de la planta en el Herbario para su registro se encuentra en proceso.

El material vegetal se dejó secar a la sombra a temperatura ambiente y después se cortó en trozos pequeños. Posteriormente, se obtuvieron los extractos acetónico y metanólico mediante maceración, de acuerdo a los procedimientos convencionales. El extracto acetónico fue resuelto en sus componentes mediante la aplicación de diversos procedimientos cromatográficos, lo cual permitió el aislamiento y caracterización estructural de las sustancias **1 - 6** (Figuras 1 y 2). A partir del extracto metanólico se aisló el compuesto **7** (Figura 1).

Resultados y discusión

De las fracciones de menor polaridad (hexano-acetato de etilo 9:1), se obtuvo un sólido cristalino en forma de agujas. Su espectro de RMN ¹H mostró dos señales dobles (J = 3 Hz) en δ_H 6.19 y 5.47, correspondientes a un metileno en posición α al grupo carbonilo de la γ -lactona; dos señales dobles (J = 2 Hz) en δ_H 4.95 y 4.85 de un metileno exocíclico ubicado en C10-C14; una señal simple que integra para tres hidrógenos en

δ_H 1.60, fue asignada al metilo C15. Mediante la comparación de los espectros de 1H y ^{13}C reportados en la literatura, se concluyó que la estructura corresponde a la estafiatina **1** (0.0226 %).

Cromatografías sucesivas de las fracciones subsecuentes permitieron la obtención de un sólido cristalino que se analizó mediante RMN de 1H . En el espectro se observan dos señales dobles ($J = 3$ Hz) en δ_H 6.09 y 5.42, característicos de un metileno en posición α a lactona; también se identificaron dos señales simples correspondientes a grupos metilo en δ_H 1.51 y 0.87. Por comparación de los espectros de RMN de 1H y ^{13}C pudo establecerse que el compuesto es ludovicina **A 2** (0.0067 %).

A partir de fracciones subsecuentes y mediante varias cromatografías, se aisló un sólido blanco. En su espectro de RMN de 1H se identificaron dos señales dobles ($J = 3$ Hz) en δ_H 6.09 y 5.43 de un metileno en posición alfa a lactona; también se observan dos señales dobles ($J = 2$ Hz) en δ_H 5.19 y 5.08 de un metileno exocíclico. Se observa una señal simple para un grupo metilo en δ_H 0.78. La comparación de los datos espectroscópicos obtenidos con los reportados en la literatura, permitió la identificación de esta sustancia como ludovicina **B 3** (0.0003 %).

De las fracciones de polaridad intermedia provenientes del fraccionamiento primario y tras cromatografías sucesivas, se obtuvo un sólido blanco. En su espectro de RMN de 1H se observan las siguientes señales: dos señales dobles ($J = 3$ Hz) en δ_H 6.08 y 5.63 de un metileno en posición α a una lactona; una señal dt ($J = 12$, $J = 5$ Hz) en δ_H 3.86 de un protón unido a oxígeno. En el espectro de RMN de ^{13}C se identificó una señal en δ_C 197.43, correspondiente a un grupo carbonilo de cetona; una señal en δ_C 169.54 correspondiente a un grupo carbonilo de lactona; una señal en δ_C 154.21 y una en 128.61, correspondientes a carbonos con hibridación sp^2 que no están unidos directamente a hidrógenos. La comparación de estos datos con los informados en la literatura permitió concluir que esta sustancia es idéntica a la armexifolina **4** (0.0003 %).

Tras sucesivas cromatografías de las fracciones de mayor polaridad del fraccionamiento primario, se aisló un sólido amarillo pálido. En su espectro de RMN de 1H se distingue un sistema ABX en la región de protones aromáticos: una señal dd ($J = 8$, $J = 2$ Hz) en δ_H 7.65, una señal doble ($J = 2$) en δ_H 7.54 y una señal doble ($J = 8$ Hz) en δ_H 7.10. También se observa una señal simple en δ_H 6.94 que se atribuye a un protón de enlace doble en posición alfa a un carbonilo de cetona, además de tres singuletes en δ_H 3.87, 3.84 y 3.76, atribuidas a grupos metoxilo. Al comparar los datos físicos y espectroscópicos (RMN 1H y ^{13}C) del compuesto obtenido con los informados para la flavona eupatilina **6** (0.0007 %) se confirmó la identidad de ambas sustancias.

En las fracciones 101-150 obtenidas del fraccionamiento primario del extracto metanólico se obtuvo un sólido de color blanco, soluble en mezcla metanol-agua 7:3, agua y sulfóxido de dimetilo. El espectro de RMN de ^{13}C tiene seis señales en δ_C 80.11, 72.79, 71.88, 71.32, 70.31 y 67.09 correspondientes a grupos metino y una señal en δ_C 56.84 correspondiente a un metilo, debido a su desplazamiento se propuso que son protones base oxígeno. En el espectro de RMN de 1H se observan 7 señales que integran para un total de 9 protones. Comparando estos espectros con lo reportado en la literatura, se determinó que el compuesto obtenido es L-quebraquitol **7** (0.1769 %).

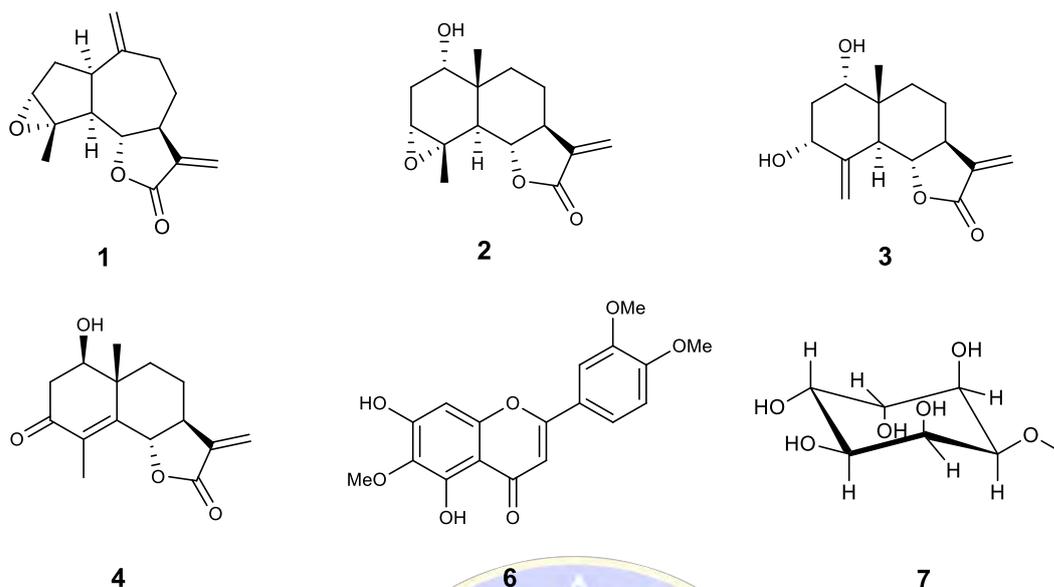


Figura 1. Compuestos aislados de *A. ludoviciana* ssp. *mexicana*

El dímero **5** (0.0012%) (Figura 2) se aisló mediante cromatografías sucesivas de las fracciones intermedias obtenidas del fraccionamiento primario del extracto acetónico. En su espectro de RMN ^{13}C se observan 30 señales, de las cuales cuatro corresponden a metilos, seis a metilenos, ocho a metinos y doce carbonos cuaternarios.

La estructura parcial **A** (Figura 2) se determinó mediante en análisis de los experimentos COSY, HMBC y HSQC. Los desplazamientos químicos de H6 (δ_{H} 3.62) y C6 (δ_{C} 81.45) son asignables a un oximetino, presumiblemente al hidrógeno etéreo de la lactona. Dicho protón correlaciona en HMBC con un carbono en δ_{C} 52.30, el cual se determinó que se encuentra unido a un protón en δ_{H} 3.45, que se asignó como H5. El protón en la posición 3 (δ_{H} 6.14), unido a un carbono en δ_{C} 135.75, correlaciona con el carbono en δ_{C} 195.97 y con un carbono en δ_{C} 171.19, y se asignaron como C2 y C4, respectivamente. La señal asignada al 14CH_3 (δ_{H} 2.39 en RMN ^1H) correlaciona con los carbonos en δ_{C} 151.96 y 132.03, asignados como C10 y C1, respectivamente. Los protones en la posición 13 (δ_{H} 2.31 y 1.38 en RMN ^1H), correlacionan con un carbono carbonílico en δ_{C} 177.86, asignado como C12. La estructura parcial **B** se determinó mediante los protones vinílicos en la posición 13' (δ_{H} 6.10 y 5.36 en RMN ^1H) que correlacionan en el experimento HMBC con los carbonos cuaternarios en δ_{C} 170.82 y 140.93, asignados a C12' y C11', respectivamente. Además, correlacionan con el C7' (δ_{C} 43.59), que correlaciona con el experimento HSQC con el protón en δ_{H} 3.24, por lo que esta última señal se asigna a H7'.

La conectividad entre los fragmentos **A** y **B** se estableció debido a que en HMBC se observó la correlación de los protones en la posición 13 con el carbono C1' y de H3' con C11. Por lo tanto, existe unión entre los carbonos C13 y C1', y C11 con C4'.

Mediante el experimento NOESY se estableció la configuración del dímero. Se observaron interacciones NOE entre $15'\text{CH}_3$ y H7, H8, H5', H6', H3', también entre H3' con H2' y H6', y entre H2' con $14'\text{CH}_3$ y H6'. Por lo anterior, la estructura de este dímero queda definida por la fórmula **5**, la cual proviene de una reacción Diels-Alder, en la cual el dienófilo **A** se adiciona por la cara *re* a la cara α del dieno **B**, mediante un estado de transición *endo*.

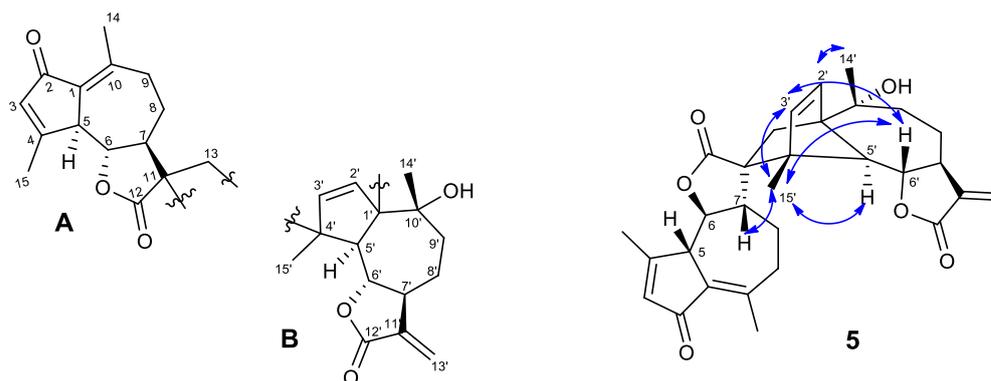


Figura 2. Estructuras parciales (A y B) y estructura total del dímero 5. Se muestran las interacciones NOE observadas en el espectro NOESY.

Conclusiones

De *Artemisia ludoviciana* ssp. *mexicana* se aislaron y caracterizaron las lactonas sesquiterpénicas estafiatina, ludovicina A, ludovicina B, armexifolina, la flavona eupatilina, L-quebraquitol y un dímero de guayanólida, éstos últimos reportados por primera vez en la especie. Estos resultados contribuyen a enriquecer el conocimiento de los productos naturales presentes en el estafiate.

Agradecimientos

Al personal técnico académico del Instituto de Química, UNAM. A la Dra. María Isabel Chávez, a la M. en C. Elizabeth Huerta, a la Dra. María del Carmen García, y a QFB María del Rocío Patiño. Los autores agradecen el apoyo del Programa de Posgrado en Ciencias Químicas, de DGAPA UNAM (PAPIIT IG 200318) y CONACYT (Convenios 735239 y 15920).

Bibliografía

- ¹Ivanescu, B.; Miron, A.; Corciova, A. *J. Anal. Methods Chem.* **2015**, 1-21.
- ²Heinrich, M.; Robles, M.; West, J. E.; Ortiz de Montellano, B. R.; Rodriguez, E. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1998**, *38*, 539-565.
- ³Sánchez-Viesca, F.; Romo, J. *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1285-1291.
- ⁴Ruiz-Cancino, A.; Cano, A. E.; Delgado, G. *Phytochemistry* **1993**, *33*, 1113-1115.
- ⁵Balderas-López, J. L. Fitoquímica comparativa de *Artemisia ludoviciana* ssp. *mexicana* y evaluaciones biológicas preliminares. Tesis de Maestría, UNAM, 2006.
- ⁶Malagón, F.; Vázquez, J.; Delgado, G.; Ruiz, A. *Parassitologia* **1997**, *39*, 3-7.

Contenido

Identificación de recubrimientos poliméricos de la pintura mural de Monte Albán, Oaxaca 697

Alcóxidos de Silicio en la Conservación de Materiales Arquitectónicos y Arqueológicos 701



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Identificación de recubrimientos poliméricos de la pintura mural de Monte Albán, Oaxaca

Javier Martínez Saldivar ¹, Orlando Martínez Zapata ², Mónica Vargas Ramos ³, Víctor Santos Vázquez ³

1.- Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510, Ciudad de México. 2.- Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, General Anaya 187, San Diego Churubusco, Coyoacán, 04120, Ciudad de México. 3.- Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, General Anaya S/N, San Diego Churubusco, Coyoacán, 04120, Ciudad de México.

orlando_martinez_z@encrym.edu.mx

Resumen

La presente investigación muestra la metodología y resultados de la identificación de los poliméricos que recubren las pinturas murales de las Tumbas 104 y 125 de la Zona Arqueológica de Monte Albán, Oaxaca. Se tiene registro de la aplicación de productos comerciales Dulux® de DuPont y Paraloid B72®, a base de nitrocelulosa y etil-metacrilato, respectivamente. Sin embargo, se desconocía si ambas tumbas presentaban dichos compuestos y en qué zonas se había aplicado. La identificación de los polímeros consistió en comprobar el uso de la nitrocelulosa con difenilamina en muestras extraídas de los murales, así como por FT-IR. Los resultados obtenidos muestran que gran parte de la superficie de la Tumba 104 presenta nitrocelulosa. En cambio la Tumba 125 está recubierta principalmente por Paraloid B72®.

Introducción

Los polímeros sintéticos se usan en restauración de bienes culturales como adhesivos, consolidantes o recubrimientos de superficies, así como en procesos de embalaje, sistemas de sujeción, aislamiento o protección (Hatchfield, 2002). No obstante, la mayoría de estos compuestos no se desarrollaron con los requerimientos de estabilidad para su empleo en el Patrimonio Cultural, sino que tienen otros usos industriales. A este respecto, se ha demostrado que estos materiales pueden experimentar importantes modificaciones fisicoquímicas, cambiando sus características iniciales, llegando a provocar un deterioro en el objeto (San Andrés, Chércoles, Gómez, de la Roja, 2009).

Uno de los casos donde se tiene identificado un problema de alteración causado por el uso de polímeros sintéticos es en las tumbas en la zona arqueológica de Monte Albán. En esta etapa del proyecto sólo se han analizado dos de ellas. En la Tumba 104 existe un grave problema estético por encontrarse las imágenes completamente cubiertas por un velo blanquecino formado por una mezcla de sales y polímero. Por su parte, en la Tumba 125 se aprecia un grueso recubrimiento de barniz, ocasionando brillos excesivos y descamación de la capa pictórica en zonas muy puntuales (Vargas, Martínez y Santos, 2017). En los reportes de restauración entre los años 1931-194, se refiere el empleo de un barniz de protección de celuloide - "Dulux" - como recubrimiento para las pinturas murales (Caso, 2003). Posteriormente, en 1976 se realiza una intervención en el interior de las Tumbas 112 y 125, donde se menciona el uso del barniz y resina de Paraloid (García, 1976).

De lo anterior, el propósito de la investigación es identificar la presencia de nitrocelulosa en diversas muestras obtenidas de las Tumbas 104 y 125 y dichos resultados sirvan para desarrollar una propuesta de Conservación-Restauración de estos Bienes Culturales.

Procedimiento experimental

Las muestras que se analizaron se obtuvieron de las Tumbas 104 y 125, que corresponden a películas poliméricas aisladas y películas sobre capa pictórica (ver figura 1). Previo a la identificación se hizo un registro micrográfico con microscopio estereoscópico.

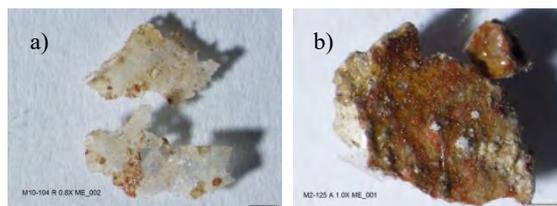


Figura 1. Imágenes de los dos tipos de muestras obtenidas con un microscopio estereoscópico Olympus SZX10, acoplado a una cámara Olympus DP72, registro mediante el programa Cellsens Dimension: a) película polimérica aislada M10-104, 0.8X y b) película polimérica sobre capa pictórica M02-125, 1.0X. Imagen: Karla Valverde, 2016. Laboratorio Biología y Química, CNCPC-INAH.

El procedimiento experimental se dividió en dos partes, la primera etapa consistió en la identificación de nitrocelulosa aplicada a 12 muestras y en la segunda etapa se repitió el procedimiento para aquellas con resultado positivo, con el propósito de tener un mejor control de las variables y relacionar la intensidad de la coloración con la concentración de nitrocelulosa. Posteriormente los resultados se correlacionaron con la información documental recabada previamente, asignando el resultado experimental con el uso de alguno de los productos usados durante los periodos de intervención en las pinturas.

Primera etapa. Las muestras se analizaron en el microscopio estereoscópico antes, durante y después de la reacción para verificar el resultado, éstas se dividieron, se tomó un pequeño fragmento y se colocaron sobre un portaobjetos. Se añadió una gota de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 60% v/v junto con un pequeño cristal de difenilamina ($C_{12}H_{11}N$). La presencia de nitrocelulosa se confirmó al aparecer un color azul oscuro.

Segunda etapa. Para tener un mejor control de las variables del experimento (masa de la muestra, concentración de la difenilamina y tiempo de reacción), se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones: en una balanza analítica se pesó cada una de las muestras y se colocaron sobre portaobjetos. Se preparó una solución más concentrada de ácido sulfúrico (90% v/v), en ella se disolvieron 0.005 g de difenilamina y se añadió una gota a cada una de las muestras (Odegaard, Carroll y Zimmt, 2000).

Análisis y discusión de los resultados

En total se analizaron 12 muestras, de las cuales 7 corresponden a la Tumba 104 y 5 a la Tumba 125. A continuación, en la tabla 1 se muestran los resultados del análisis.

Tabla 1. Resultados del análisis para la identificación de nitrocelulosa con difenilamina.

Tumba 125		Tumba 104	
Clave	Resultado	Clave	Resultado
M1-104	nitrocelulosa	M1-125	nitrocelulosa
M2-104	Por determinar	M2-125	etil-metacrilato
M4-104	nitrocelulosa	M3-125	etil-metacrilato
M9-104	nitrocelulosa	M4-125	etil-metacrilato
M10-104	nitrocelulosa	M5-125	etil-metacrilato
M11-104	nitrocelulosa		
M12-104	nitrocelulosa		

De las 7 muestras de la Tumba 104, en 6 se confirma la presencia de iones nitrato que se asocian al uso del recubrimiento a base de nitrocelulosa y que puede estar relacionado con el producto comercial Dulux®, que actualmente está discontinuado. Además, esto quiere decir que gran parte de su superficie está recubierta con este polímero. Mientras que sólo una de las muestras de la Tumba 125 está presente este polímero. Las muestras que dieron negativo al ion nitrato se analizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), comparando los espectros con muestras patrón de colodión (compuesto

a base de nitrocelulosa), Paraloid B72® y Mowital® B60H (polivinilo burital). Se encontró que los espectros presentan las mismas señales asociadas al Paraloid, confirmando su uso en dicha tumba.

En la tabla 2, se presentan los resultados de la comprobación para las 8 muestras que arrojaron resultados positivos, indicando la masa de la muestra, tiempo de reacción (tomado debido a la estabilidad del compuesto formado entre la difenilamina y los iones nitruro) e intensidad de la coloración que está relacionado con la concentración de nitrocelulosa en la muestra. Los resultados se pueden dividir en dos grupos. Aquellas muestras que están conformadas sólo por la capa de polímero tuvieron un comportamiento similar, reaccionando inmediatamente al reactivo y mostraron una coloración azul intensa. En cambio, el otro grupo de muestras que presentaron tiempos de reacción y coloración variables, se correlacionan con la presencia de la capa pictórica unida al polímero que puede estar ocasionando interferencias en la reacción.

Tabla 2. Resultados de la comprobación (segunda prueba).

Muestra	Masa (g)	Tiempo de reacción (s)	Intensidad del color
M1- 104	0.0001	22	Intenso
M4-104	0.0006	6	Intenso
M6-104	0.0008	91	Media
M9- 104)	0.0006	4	Media
M10-104	0.0002	8	Intenso
M11-104	0.0005	5	Intenso
M12-104	0.0005	3	Intenso
M1- 125	0.0009	8	Pobre

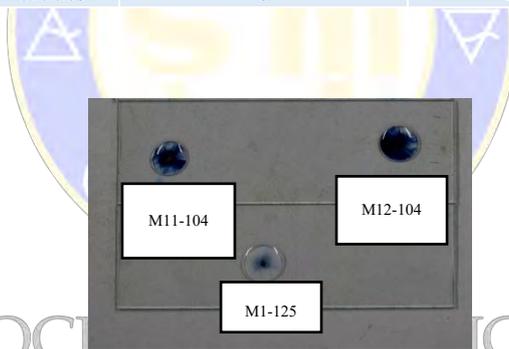


Figura 2. Representación del tipo de reacción que mostraron algunas de las muestras provenientes de las Tumbas 104 y 125: coloración intensa en las muestras M10 a M12-104 y coloración pobre de la muestra M1-125.

Conclusiones

La combinación entre la información documental y experimental sobre los recubrimientos las pinturas murales de las Tumbas 104 y 125 de Monte Albán, ayudó a identificar la presencia de nitrocelulosa y etilmetacrilato, Dulux® y Paraloid®, respectivamente, proporcionando resultados importantes sobre la distribución de dichos materiales en su superficie pictórica en cada una de las tumbas y que permitirá plantear una intervención más eficiente y precisa para su restauración y conservación.

Bibliografía

Caso, A. (2003). *Obras (Vol. 3) El México Antiguo (Mixtecas y Zapotecas)*, México D.F.: El Colegio Nacional.

García, P. (1976). *Museo Regional de: (Santo Domingo Ex-Convento) Oaxaca, Oaxaca Leg. I y II*. Ciudad de México: Archivo Histórico de la Coordinación Nacional de Restauración Base de datos, Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural - Instituto Nacional de Antropología e Historia.

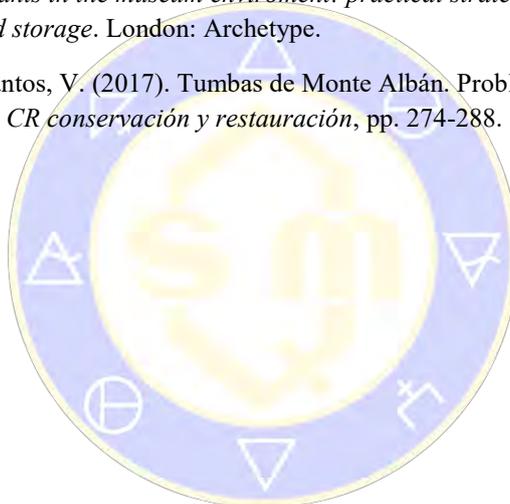
Horie, V. (2010). *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. New York, USA: Routledge.

Odegaard, N., Carroll, S., Zimmt, W. (2000). *Material Characterization Tests for objects of Art and Archaeology*. London, UK: Archetype Publications.

San Andrés, M. Chércoles, Gómez, M. y de la Roja, J.M. (2009). Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de obras de arte y bienes culturales. Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR. *X Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo (GEIIC)*, pp. 09-27.

Hatchfield, P. (2002). *Pollutants in the museum environment: practical strategies for problema solving in design, exhibition and storage*. London: Archetype.

Vargas, M., Martínez, O., Santos, V. (2017). Tumbas de Monte Albán. Problemática y estudios actuales para su conservación. *CR conservación y restauración*, pp. 274-288.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Alcóxidos de Silicio en la Conservación de Materiales Arquitectónicos y Arqueológicos

Magdalena Estefanía Martínez Fuentes¹, **Eulalia Ramírez Oliva¹**, Jorge Armando Cervantes Jáuregui¹, Gilberto Álvarez Guzmán¹, Rocío Paola Carrillo Gaytán¹, Omar Cruces Cervantes², Ulises Morales Muñoz¹.

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050, ²Centro INAH-Guanajuato.

jauregi@ugto.mx; eraoliva@ugto.mx

Resumen

Se estudió la modificación a la superficie de diferentes sustratos tales como materiales pétreos de edificios históricos de la ciudad de Guanajuato, así como de un sitio arqueológico ubicado en Comonfort, Guanajuato con la finalidad de conservar dichos bienes patrimoniales ante la acción de agentes de deterioro. El tratamiento de los materiales se realizó con distintas formulaciones consolidantes y/o hidrofugantes basadas en alcóxidos de silicio siendo aplicadas tanto en medio orgánico como en base agua. Se evaluó la interacción alcóxido-sustrato a través de la determinación de propiedades mecánicas y el carácter hidrofóbico de la superficie modificada mediante la medición del ángulo de contacto y de otras técnicas de análisis físico y químico. Se agradece el apoyo de la Universidad de Guanajuato y del Conacyt-México (proyecto 284510).

Agradecimientos

A la DAIP-Universidad de Guanajuato, al CONACYT-México (proyecto 284510), a los integrantes del laboratorio de instrumental de la División de Ciencias Naturales y Exactas. Al Dr. Mario Ávila, Dra. Liliana Perales y Diana Esmeralda Martínez Rodríguez por su apoyo en la determinación de ángulos de contacto.

Bibliografía

1. Ferreira Pinto A.P., Delgado Rodrigues, J. *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 38-53.
2. Zarraga, R, Cervantes, J, Salazar-Hernández, C., and Wheeler, G. *Journal of Cultural Heritage*. 11(2010)138-144.
3. Salazar-Hernández, C., Puig-Alquiza, M.J., Miranda, R., Cervantes, J. *J. of Cultural Heritage*, 16(2015) 185-191.
4. R.C Mehrotra, R.P. Narain. *Indian. J. Chem.* (1965), 5, 444.

Contenido

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cinc, vanadio y manganeso con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (PDTO) 703

Síntesis y caracterización de compuestos quelatos mixtos de Cu(II) con ligantes tipo (N-N) y (O-O) con potencial actividad antitumoral. 707

Nuevos Complejos Homolépticos Tetracoordinados de Cobalto (II), Niquel (II) y Zinc (II) Conteniendo un Ligante Bidentado Tipo β -Tioacetoinato (SacNac)..... 711

Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el ligante 1,2-bis[(1H-benzimidazol-2-yl)metoxil]benceno..... 714

Complejos plano cuadrados de iridio(I) con ligantes N,O y N,S-donadores. 717

Compuestos mixtos de Ru(II) con nuevos ligantes organoselenados y quelatos bidentados. Síntesis, caracterización estructural y estudio computacional. 722

Propiedades ópticas y modulación de la luminiscencia del MOF (derivado del ácido trimesico y nitrato de zinc) dopado con Eu^{3+} y Tb^{3+} 725

Síntesis de nuevos complejos de coordinación derivados del 2-(benzotiazol-2-il)fenol 730



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de cinc, vanadio y manganeso con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (PDTO)

Alexis Eduardo López Guerra¹, Erika Cedillo Gutiérrez¹, Lena Ruiz Azuara¹

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Edificio B, Departamento de Química Inorgánica Nuclear, Laboratorio 210 de Química Inorgánica Medicinal, Av. Universidad 3000, Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510, Ciudad de México, CDMX.

eduga_9@live.com.mx

El ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (PDTO), quelato tetradentado del tipo N_2S_2 , el cual se puede clasificar como un ligante facultativo por adoptar diversas geometrías según el metal enlazado, se ha utilizado en la síntesis de compuestos de coordinación de los que se han reportado actividades biológicas en células tumorales y parásitos. Para este trabajo es de interés sintetizar compuestos con cinc, vanadio y manganeso. Dentro de los avances se reporta la ruta sintética del compuesto de coordinación con cinc, el cual fue caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas y analíticas.

Introducción

En los últimos años la introducción de compuestos inorgánicos como agentes quimioterapéuticos, han sido de utilidad para la síntesis de nuevos medicamentos, a este tipo de moléculas se les denominan metalofármacos, los cuales son compuestos de coordinación utilizados como auxiliares en el tratamiento de diversas enfermedades, uno de los ejemplos más conocidos y usados es el cis-platino (cis-diaminodichloro-platino II), el cual se utiliza en el tratamiento de diversos tipos de cáncer⁽¹⁾.

El ligante 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano (PDTO), denominado como facultativo, es decir, que se adapta a las necesidades en la geometría del centro metálico, es un quelato tetradentado donador del tipo N_2S_2 , y fue sintetizado y caracterizado por primera vez en 1960 por H.A. Goodwin y F. Lions⁽²⁾, desde entonces se han sintetizado y caracterizado diversos compuestos con diferentes centros metálicos como: cobre⁽²⁾, cobalto⁽³⁾, níquel⁽⁴⁾, mercurio⁽⁵⁾, platino⁽²⁾, paladio⁽²⁾, rodio⁽⁶⁾ y rutenio⁽⁷⁾. Los más estudiados son aquellos cuyo centro metálico es rutenio, a los cuales se les reportó actividad amebicida⁽⁸⁾.

La elección del centro metálico para este trabajo se basó en el uso de metales esenciales por ser aquellos metales que nuestro cuerpo ya utiliza y sabe cómo eliminar. En la tabla 1 se resumen los principales usos terapéuticos de los metales y su función en nuestro organismo⁽⁹⁾.

Tabla 1.- Usos de los diferentes metales.

Metal	Función en el organismos	Uso terapéutico
Cinc	Enzimas: proteasas, dedos de cinc, etc	Antifúngico, antibacterial y antihipertensivo
Vanadio	Síntesis de clorofila	Antidiabético, antitumoral y anticonceptivo
Manganeso	Enzimas (SOD, etc.)	Anticancerígeno

Metodología

La síntesis del ligante se realizó siguiendo la metodología descrita por H.A. Goodwin y F. Lions en 1960⁽²⁾. Se colocan 2 equivalentes de 2-vinilpiridina por 1 equivalente de etilenditiol a temperatura ambiente con agitación durante 24 horas (figura 1), obteniendo hojuelas de color blanco brillante, de las que al recrystalizar se obtienen agujas de coloración blanquecina translucidos.

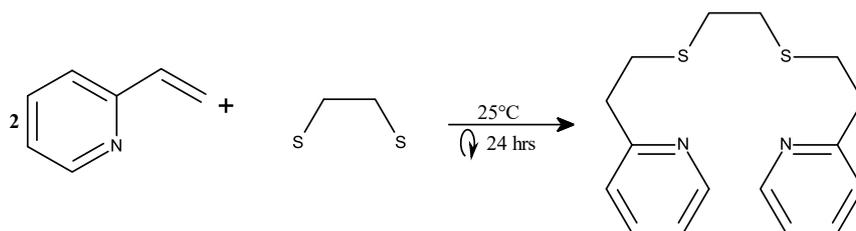


Figura 1.- Reacción para la síntesis de PDTO.

La síntesis de los compuestos M-PDTO se realizará utilizando una estequiometría 1:1 (ligante:metal), las condiciones de síntesis varían dependiendo el metal utilizado, en general, se agregan ambas disoluciones y se dejan en agitación durante un tiempo que va de 1 a 8 horas (figura 2).

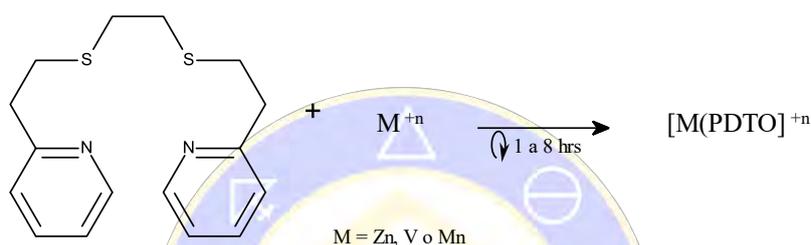


Figura 2.- Reacción general para la síntesis de los compuestos M-PDTO.

Resultados y discusión

Se han buscado rutas de síntesis eficientes para cada uno de los metales, pero aún no se obtienen resultados concluyentes para vanadio y manganeso, por ello únicamente se presentan los resultados de la caracterización del ligante PDTO y del compuesto de cinc.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Se realizó un análisis de IR (4000 a 400 cm^{-1}) para el ligante PDTO y para el compuesto de cinc obtenido, en la tabla 2 se muestran las bandas de absorción más importantes.

Tabla 2.- Principales bandas de absorción en el infrarrojo (4000 a 400 cm^{-1}) para el ligante PDTO y el compuesto de Zn-PDTO.

	ν (CH ₂)	ν (C=C)	ν (C-H) _{Pyr.}	ν (S-CH ₂)
	ν (CH ₃)	ν (C=N)	ν (=C-H)	ν (S-C)
PDTO	2925.63	1567.92	759.85	1324.92
	1475.35	1591.06	3043.27	692.35
Zn-PDTO	2927.56	1567.92	767.57	1313.35
	1488.85	1610.35	3079.91	700.07

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se realizó un análisis de RMN-¹H y RMN-¹³C para el ligante PDTO utilizando como disolvente acetona deuterada y para el compuesto de Zn-PDTO se utilizó DMSO deuterado, en la tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos de protón y carbono. La figura 3 indica la numeración que se le dió

a la molécula de PDTO, dicha numeración se emplea en la tabla 3, donde se muestran los desplazamientos químicos.

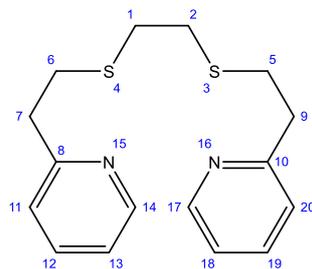


Figura 3.- Numeración asignada a la molécula de PDTO.

Tabla 3.- Asignación de desplazamientos químicos de RMN-¹H y RMN-¹³C para el ligante PDTO.

Asignación	PDTO		Zn-PDTO	
	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)
1,2	2.07	31.79	2.13	37.59
5,6	2.07	38.26	2.43	31.23
7,9	3.01	28.96	3.55	30.49
8,10	---	160.10	---	159.59
11,20	7.20	123.05	6.75	123.13
12,19	8.50	136.16	7.15	136.43
13,18	7.19	121.12	6.66	121.51
14,17	7.69	149.19	7.93	148.91

Conclusiones

“La química nos une”

Se sintetizó y caracterizó al ligante PDTO por espectroscopia infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón y carbono, pudiendo así confirmar con lo reportado en la literatura¹⁰.

Se planteó la ruta sintética para el compuesto de cinc con el ligante PDTO y se caracterizó por medio de las técnicas de espectroscopia infrarrojo, resonancia magnética nuclear de protón y carbono, conductividad y análisis elemental, las cuales confirman la coordinación del ligante al metal y el ambiente de coordinación del centro metálico. Se continuará con la síntesis y caracterización con vanadio y manganeso.

Bibliografía

- 1) Dasari, S., & Bernard Tchounwou, P. (2014). Cisplatin in cancer therapy: Molecular mechanisms of action. *European Journal of Pharmacology*, 740, 364-378. doi: 10.1016/j.ejphar.2014.07.025
- 2) Goodwin, H., & Lions, F. (1960). Quadridentate Chelate Compounds. II. *Journal Of The American Chemical Society*, 82(19), 5013-5023.

- 3) Ramírez-Delgado, V., Morales León, R., Hernández-Ayala, L., Ramírez Coutiño, V., Rodríguez, F., & Osorio-Monreal, G. et al. (2014). First example of bridge mono-coordination mode for the ligand 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) in a Co(II) tetrahedral complex. *Polyhedron*, 74, 72-78.
- 4) Pavlishchuk, V., Kolotilov, S., Sinn, E., Prushan, M., & Addison, A. (1998). The 1, 8-bis(2'-pyridyl)-3, 6-dithiaoctane complex of nickel(II): X-ray crystal structure and borohydride adduct formation. *InorganicaChimica Acta*, 278(2), 217-222.
- 5) Castiñeiras, A., Diaz, G., Florencio, F., Garcia-Blanco, S., & Martinez-Carrera, S. (1988). Crystal and molecular structure of tetraiodo (1,8-di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctane-N,S,S?,N?)dimercury(II). *Journal Of Crystallographic And SpectroscopicResearch*, 18(4), 395-401.
- 6) Popovitch, J., Addison, A., Butcher, R., & Prushan, M. (2011). The 1,8-Bis(2'-pyridyl)-3,6-dithiaoctane Complex of Rhodium(III). *Journal Of ChemicalCrystallography*, 42(3), 295-298.
- 7) Toledano-Magaña, Y., García-Ramos, J., Torres-Gutiérrez, C., Vázquez-Gasser, C., Esquivel-Sánchez, J., Flores-Álamo, M., Ortiz Frade, L., Galindo-Murillo, r., Nequiz, m., Gudiño-zayas, m., Laclette, j. P., Carrero, j. C. & Ruiz-Azuara, l. (2017). Water-Soluble Ruthenium (II) ChiralHeteroleptic Complexes with Amoebicidal in Vitro and in Vivo Activity. *Journal Of Medicinal Chemistry*, 60(3), 899-912.
- 8) Cedillo Gutiérrez, E. (2016). Síntesis y caracterización de compuestos mixtos de rutenio (II) con 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiooctano PDTO, y fenantrolinas monosustituidas con posible actividad amebicida. Ciudad Universitaria, CDMX.
- 9) Reedijk, J., Poepelmeier, K., Chivers, T., Antipov, E., Abakumov, A., & Shevel'kov, A. (2013). *Comprehensive inorganic chemistry II*. Amsterdam: Elsevier.
- 10) Ortiz Frade, L. (2003). Síntesis y caracterización de compuestos de Ru (II) con ligantes tetradentados y bidentados N2S2y N-N. Ciudad Universitaria, CDMX.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de compuestos quelatos mixtos de Cu(II) con ligantes tipo (N-N) y (O-O) con potencial actividad antitumoral.

Alejandro Nava-Sierra^{1*}; Adrián Espinoza-Guillén¹, Virginia Gómez-Vidales², Lena Ruiz-Azuara¹

¹Depto. de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM, avenida Universidad 3000, Del. Coyoacán CP. 04510, CDMX, México.

²Laboratorio de RPE, Instituto de Química, UNAM, Del. Coyoacán, CP. 04510, CDMX, México.

alex_nava_s@yahoo.com*

Resumen

Se sintetizaron 12 compuestos quelatos mixtos de cobre(II); en seis de ellos se utilizó como ligante primario a la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y seis más con la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina. Como ligante secundario se utilizaron distintos salicilaldehídos sustituidos en la posición 5 (-H, -CH₃, -OMe, -Cl, -Br, -NO₂). Los compuestos se caracterizaron mediante la técnica espectroscópica de infrarrojo, susceptibilidad magnética, análisis elemental, espectroscopia de UV-vis, conductividad, resonancia paramagnética electrónica, espectroscopia de masas y electroquímica; esto con el fin de corroborar la coordinación de dichos ligantes al centro metálico.

En las últimas décadas se han reportado compuestos de cobre(II) que presentan actividad antiproliferativa frente a células tumorales humanas evaluados en modelos *in vitro* e *in vivo*.

Un ejemplo de estos compuestos son los compuestos de coordinación de cobre(II) con fórmula general [Cu(N-N)(O-O)]NO₃ y [Cu(N-N)(N-O)]NO₃, donde N-N = diimina, N-O = aminoácido o péptido, O-O = acetilacetato o salicilaldehído.

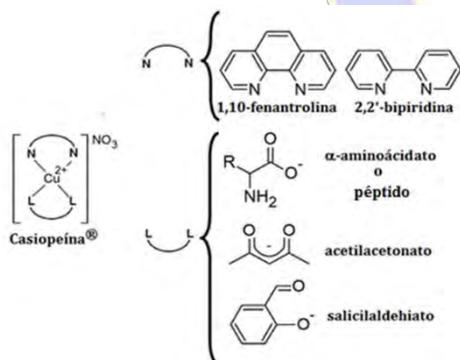


Fig. 1. Estructura de las Casiopeínas®.

Estos compuestos registrados bajo el nombre de Casiopeínas® han sido estudiadas en modelos *in vitro* e *in vivo* en donde han mostrado actividad citotóxica y antitumoral.

Dos compuestos de esta familia, conocidos como Casiopeína® III-ia y Casiopeína® II-gly, respectivamente, son las más estudiadas y se han evaluado *in vitro* e *in vivo* donde muestran citotóxica genotóxica, y actividad antineoplásica. Se plantea que el mecanismo de acción puede ser generando especies reactivas de oxígeno e interactuar con el ADN, a nivel molecular, varios resultados apoyan que estos compuestos son capaces de inhibir la proliferación celular principalmente por las vías de apoptosis.

Las Casiopeínas® como tratamiento para el cáncer tendrían mucha ventaja sobre otros fármacos usados, debido a que las dosis terapéuticas pudieran ser más bajas, optimizan el efecto en las células tumorales y son menos tóxicos en células normales durante el tratamiento de quimioterapia.

En estudios realizados a las Casiopeínas® se ha observado que hay un efecto en cuanto a efecto de cambiar la diimina utilizada como ligante primario. Como se observa en la tabla A el compuesto 1 muestra un bipiridina sin metilación comparando los datos en las diferentes líneas tumorales con el compuesto 2 que

tiene una dimetilación en la biperidina se observa un CI_{50} menor en todas las líneas haciendo más activos estos compuestos, esto debido al efecto que causan los metilos en la biperidina los cuales dan densidad electrónica al compuesto de coordinación.

A su vez, si cambiamos la biperidina por una fenantrolina como se observa en el compuesto 3 el efecto de un tercer anillo dando densidad electrónica al compuesto de coordinación causa que el CI_{50} baje haciendo menos tóxicos estos compuestos. En el compuesto 4 se observa una fenantrolina que tiene una dimetilación la cual causa el mismo efecto antes mencionado para la biperidina, en esta estructura un anillo más y los dos metilos dan más densidad electrónica al compuesto de coordinación lo que hace que tenga un CI_{50} menor haciéndolas más activas y por ende más tóxicas.

Ligante Primario	Ligante secundario	Compuesto	CI_{50} (μM)		
			HeLa	SiHa	MCF-7
2,2'-biperidina	acac	1	42 ± 3.1	40.5 ± 2.0	103.7 ± 9.6
4,4'-dimetil-2,2'-biperidina	acac	2	18.2 ± 2.7	14.5 ± 1.5	15.9 ± 1.8
1,10-fenantrolina	acac	3	10.7 ± 0.9	6.8 ± 0.9	8.1 ± 0.5
4,7-dimetil-1,10-fenantrolina	acac	4	1.4 ± 0.1	0.96 ± 0.09	4.9 ± 0.6

Tabla A. Estudio de Casiopeínas® (HeLa: cáncer cervicouterino, SiHa: cáncer cervicouterino, MCF-7: cáncer de mama).

Siguiendo con estudios similares, se realizó un estudio tomando una biperidina teniendo como ligante un salicilaldehído sustituido en la posición 5 (Fig. 2) que no es nada más que un anillo en el ligante (O-O) el cual debería dar densidad electrónica al compuesto, pero debido a sus sustituciones puede dar o quitar la densidad electrónica.

Sustituyente del salicilaldehído	CI_{50} [μM] HeLa	Referencia
-H	60.3	6
-OCH ₃	75.9	6
-CH ₃	58.9	6
-Cl	70.8	6

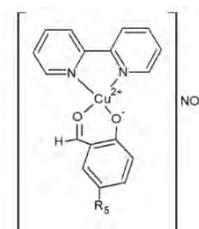


Tabla B. Datos del compuesto estudiado (HeLa: cáncer cervicouterino).

Fig. 2. Estructura del compuesto de coordinación estudiado (referencia 6).

Lo que se observa en la tabla B, son los CI_{50} en una línea tumoral

la cual comparándola con su análogo en la tabla A, con la estructura 1 se observa que este es más grande por lo que las haría menos activas, pero nos abre pauta a tener más opciones para seguir modificando las estructuras y tener una mejor opción para un candidato.

Teniendo estos estudios presentes se realizó una propuesta de combinar un salicilaldehído sustituido con una biperidina metilada, esto para ver el efecto que causa tener un anillo aromático en el ligante O-O y ver si esto afecta las propiedades para tener mejores resultados como los estudios anteriores.

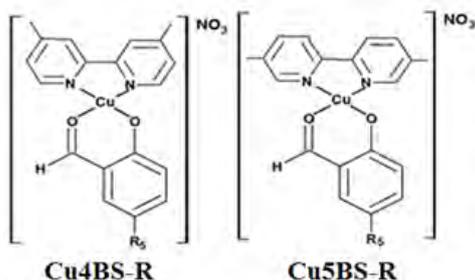


Fig.3. Compuestos de coordinación de cobre (II) propuestos.

Hipótesis

La metilación en las diiminas y la sustitución en la posición 5 del ligante salicilaldehído permitirá modular la actividad biológica en los compuestos tipo $[Cu(O-O)(N-N)]NO_3$

Objetivos

General

- ✓ Evaluar la actividad que muestran los compuestos quelatos mixtos de Cu(II) realizando cambios en los ligantes.
- Particulares
- ✓ Sintetizar los compuestos de coordinación mixtos de Cu(II) con diiminas (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina) y salicilaldehidato (sustituido en la posición 5).
- ✓ Caracterizar los compuestos de coordinación mixtos mediante las técnicas siguientes:

-Espectroscopia infrarroja

-Espectroscopia UV-vis

-Análisis elemental

-Conductividad

-Espectrometría de masas

-Susceptibilidad magnética

-Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

-Electroquímica

(EPR)

- ✓ Se realizarán pruebas biológicas (efecto antiproliferativo) en líneas tumorales

Síntesis

La ruta que se llevó a cabo para la síntesis de los compuestos de coordinación de cobre(II) fue una reacción donde se colocaron en proporciones equimolares el $Cu(NO_3)_2$ y los ligantes salicilaldehidatos y diiminas aromáticas en un medio acuoso. Una vez que se terminó la reacción se filtra el producto y se recristaliza.

Análisis de resultados

Se sintetizaron 12 compuestos quelatos mixtos de cobre Casiopeínas® a los cuales se les determino su peso molecular y su fórmula mínima con ayuda del análisis elemental. Los valores de susceptibilidad magnética corresponden a un centro metálico paramagnético con un electrón desapareado, lo cual nos indica un átomo de cobre con una configuración d^9 .

Compuesto	Sustituyente en el salicilaldehído / diimina usada	μ_{eff} (MB)	Configuración electrónica	Referencia
Cu4dBS1b	-H	1.947	d^9	Este trabajo
Cu4dBS2	-Cl	1.978	d^9	Este trabajo
Cu4dBS3	-OCH ₃	1.957	d^9	Este trabajo
Cu4dBS4	-NO ₂	2.057	d^9	Este trabajo
Cu4dBS5	-Br	2.059	d^9	Este trabajo
Cu4dBS6	-CH ₃	1.815	d^9	Este trabajo
Cu5dBS1	-H	1.971	d^9	Este trabajo
Cu5dBS2	-Cl	1.984	d^9	Este trabajo
Cu5dBS3	-OCH ₃	2.124	d^9	Este trabajo
Cu5dBS4	-NO ₂	2.048	d^9	Este trabajo
Cu5dBS5	-Br	2.126	d^9	Este trabajo
Cu5dBS6	-CH ₃	2.079	d^9	Este trabajo

Tabla C. Valores de susceptibilidad magnética obtenidos de los compuestos sintetizados.

Los espectros obtenidos de la técnica de IR nos permiten observar el desplazamiento de señales características de las materias primas lo que nos indica que hay una coordinación en los compuestos sintetizados. También se observa una señal que no aparece en las materias primas, la cual se identifica como el ion NO_3 .

Clave del compuesto	Sustituyente en el salicilaldehído / diimina usada	Enlace C=N	Enlace C=O	Enlace N-O	Tensión C-H			Flexión C-H
Cu4dBS1b	-H	1616	1598	1384	3014	3044	3074	777
Cu4dBS2	-Cl	1620	1598	1384	3014	3052	3074	732
Cu4dBS3	-OCH ₃	1623	1598	1384	3018	3054	3077	777
Cu4dBS4	-NO ₂	1623		1384		3060	3077	723
Cu4dBS5	-Br	1621	1593	1384	3020	3051	3076	715
Cu4dBS6	-CH ₃	1625	1604	1384	3031	3045	3074	773
Cu5dBS1	-H	1616	1600	1384	3010	3035	3049	763
Cu5dBS2	-Cl	1623	1600	1384	2997	3049		732
Cu5dBS3	-OCH ₃	1629	1600	1382	2997	3041	3099	727
Cu5dBS4	-NO ₂	1627	1608	1384		3050		721
Cu5dBS5	-Br	1621	1594	1384		3047		727
Cu5dBS6	-CH ₃	1625	1606	1384	3000	3041		727

Tabla D. Señales de IR que se observan en los espectros.

Conclusiones

Se sintetizaron los compuestos quelatos mixtos de cobre tipo $[Cu(N-N)(O-O)]NO_3$, la técnica de espectroscopia infrarroja ayudó identificar señales que atribuyen a una coordinación de los ligantes con el metal, la prueba de susceptibilidad magnética comprobó la existencia de Cu(II) en los compuestos sintetizados, la técnica de análisis elemental ayudó a dar una fórmula mínima de los compuestos, planteando una estructura tipo $[Cu(N-N)(O-O)]NO_3$.

Se realizarán las técnicas de espectroscopia UV-Vis, espectrometría de masas, resonancia paramagnética electrónica, para una caracterización completa de los compuestos, así como las pruebas biológicas para probar la actividad de los compuestos.

Bibliografía

1. ¿Qué es el cáncer? (2017). National Cancer Institute. Revisado el 20 de Noviembre de 2017 en, <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/naturaleza/que-es>
2. Cáncer: MedlinePlus – enciclopedia médica. (2017). Medlineplus.gov. Revisado el 20 de Noviembre de 2017 en, <https://medlineplus.gov/spanish/ency/article/001289.htm>
3. Cáncer. (2017). Organización Mundial de la Salud. Revisado el 20 de Noviembre de 2017 en, <http://www.who.int/topics/cancer/es/>
4. Galindo Murillo Rodrigo, Nucleic acid research, 2015, Vol. 43, No. 11
5. Grizett Gutierrez Anllely, et al. Journal of Inorganic Biochemistry. 126 (2013) 17-25.
6. Espinoza Guillén, Adrián, Tesis de Maestría, (2016) 5-11.
7. Bravo Gómez María Elena, et al, Journal of Inorganic Biochemistry 103 (2009) 299-399
8. García Ramos Juan Carlos, et al, Chem. Eur. J. 2014, 20, 13730–13741

Nuevos Complejos Homolépticos Tetracoordinados de Cobalto (II), Níquel (II) y Zinc (II) Conteniendo un Ligante Bidentado Tipo β -Tioacetoininato (SacNac).

José C. Alvarado-Monzón,¹ Yndira Dolores Maldonado,¹ Elvia T. Sosa Vergara,¹ Crispín S. Cristóbal G.,¹ Gerardo González G.,¹ Jorge A. López,^{1*}

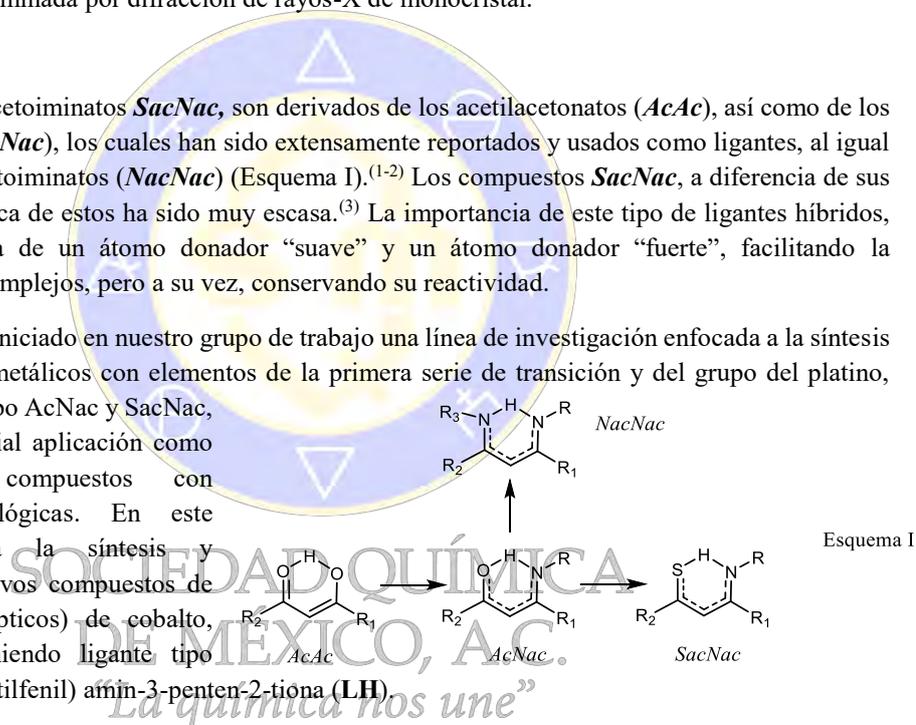
¹Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato. Noria Alta s/n. C.P. 36050. Guanajuato, Gto. México. albinol@ugto.mx

Se presenta la síntesis y caracterización de nuevos complejos homolépticos de fórmula general $[M(\text{SacNac})_2]$, donde: M = Co, Ni o Zn; SacNac = $[\text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3]$ (Ar= 2,4,6-trimetilfenil (Mes)); (1-3), derivados de la reacción estequiométrica (M:L; 1:2) de los ligantes bidentados tipo β -tioacetoinatos (SacNac) con los precursores de $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{Zn}(\text{OTf})_2]$. Su caracterización se llevó a cabo por espectroscopia IR, RMN de ^1H y ^{13}C . La estructura en estado sólido de los complejos fue determinada por difracción de rayos-X de monocristal.

Introducción.

Los ligantes tipo β -tioacetoinatos **SacNac**, son derivados de los acetilacetatos (**AcAc**), así como de los N-acetilacetatos (**AcNac**), los cuales han sido extensamente reportados y usados como ligantes, al igual que los ligantes β -dicoetiminatos (**NacNac**) (Esquema I).⁽¹⁻²⁾ Los compuestos **SacNac**, a diferencia de sus predecesores, su química de estos ha sido muy escasa.⁽³⁾ La importancia de este tipo de ligantes híbridos, radica en la presencia de un átomo donador “suave” y un átomo donador “fuerte”, facilitando la estabilización de los complejos, pero a su vez, conservando su reactividad.

Por tal motivo, hemos iniciado en nuestro grupo de trabajo una línea de investigación enfocada a la síntesis de nuevos complejos metálicos con elementos de la primera serie de transición y del grupo del platino, conteniendo ligantes tipo AcNac y SacNac, así como, a su potencial aplicación como catalizadores y/o compuestos con propiedades farmacológicas. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación (homolépticos) de cobalto, níquel y zinc conteniendo ligante tipo SacNac: 4-(2,4,6-trimetilfenil) amina-3-penten-2-tiona (**LH**).



Resultados y Discusión.

La preparación del ligante tipo SacNac, **LH**, que contienen átomos donadores de N y S, se realizó mediante la técnica reportada en la literatura.⁽⁴⁾ La caracterización del ligante se llevó a cabo mediante el registro de sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C {1H} y su comparación con los reportados en la bibliografía. Cabe mencionar, que en el espectro de rnm de protón se observan las señales características del SH a campo bajo a 15.1 ppm y del metino (-CH-) del fragmento tioacetoininato a 6.31 ppm.

El ligante tipo SacNac **LH** se trató con los precursores de $[\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y $[\text{Zn}(\text{OTf})_2]$, y las reacciones se llevaron a cabo utilizando relaciones estequiométricas **1:2** (M:L), a temperatura ambiente en presencia de una base, y nos conduce a la formación de los complejos neutros homolépticos tetracoordinados tipo $[\text{M}(\text{L})_2]$.

El complejo de cobalto **1** se caracterizó en estado sólido mediante difracción de rayos-X de monocristal (ver Figura 1), mostrando el centro metálico una geometría tetraédrica distorsionada, con ángulos de enlace N2-Co1-N1 121.93°, S2-Co1-S1 121.40°, N2-Co1-S1 111.46° y N1-Co1-S1 96.06°; y distancias de enlace promedio de N-Co y S-Co de 1.9918 y 2.2498 Å, respectivamente. Cabe hacer mención, que las distancias

de enlace del fragmento tiocetoiminato del ligante (S1-C1-C2-C3-N1) sugieren una deslocalización de los pares de electrones π de los dobles enlaces. El espectro de RMN de ^1H del complejo mostró señales muy anchas, correspondiendo a un compuesto paramagnético, como se esperaría para los compuestos de Co (II) con geometría tetraédrica.

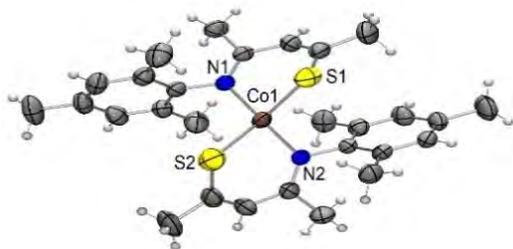


Figura 1. Perspectiva ORTEP del complejo **1** $[\text{Co}(\text{L})_2]$. Distancias [Å] y ángulos($^\circ$) de enlace seleccionados: Co1-S1 2.2632(7), Co1-S2 2.2364(7), Co1-N2 1.9847(16), Co1-N1 1.9989(16), S1-C1 1.726(3), C1-C2 1.357(3), C2-C3 1.434(3), N1-C3 1.299(3), S2-Co1-S1 121.40(3), N2-Co1-S1 111.46(5), N2-Co1-S2 98.06(5), N2-Co1-N1 121.93(7), N1-Co1-S1 96.06(5), N1-Co1-S2 109.74(5).

En la figura 2 se muestra el diagrama ORTEP para complejo **2** de níquel $[\text{Ni}(\text{L})_2]$, donde el centro metálico presenta una geometría plano-cuadrado distorsionada, con distancias de enlace promedio N-Ni y S-Ni entre 1.951 Å y 2.1842 Å, respectivamente. Así como ángulos de enlace para N2-Ni1-N1 y S2-Ni1-S1 de 168.88 $^\circ$ y 166.48 $^\circ$. Además, se observa que los anillos aromáticos (mesitilos) se encuentran perpendiculares al plano formado por el Ni coordinado y los cuatro átomos donadores de N y S. Por otro lado, el estudio en solución realizado mediante resonancia magnética nuclear, el espectro de protón del complejo muestra algunas señales definidas y otras anchas, lo que correspondería a una especie paramagnética. Por lo cual, se sugiere la presencia de un equilibrio geométrico plano cuadrado-tetraédrico (ver Figura 3).

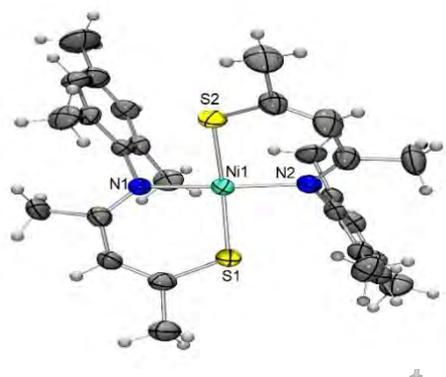


Figura 2. Perspectiva ORTEP del complejo **2** $[\text{Ni}(\text{L})_2]$.

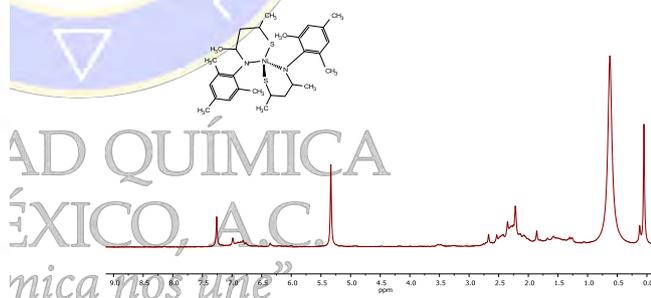


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del complejo **2** $[\text{Ni}(\text{L})_2]$.

Por último, para el complejo **3** de zinc la estructura propuesta resulta similar a la del complejo **1**, y fue confirmada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, (ver Figura 4), en donde se pone de manifiesto la geometría tetraédrica del centro metálico y el modo de coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ del ligante **L** (SacNac),

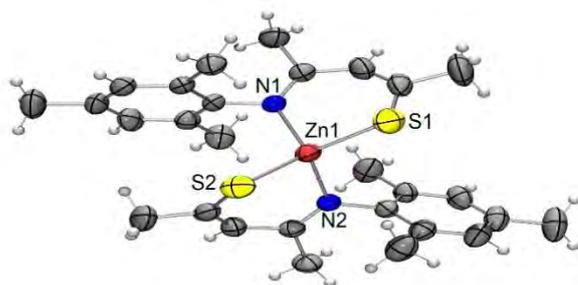


Figura 4. Perspectiva ORTEP del complejo **3** [Zn(L)₂].

Materiales y métodos

Los reactivos utilizados para la presente investigación fueron de la marca SIGMA-ALDRICH o KEM, y se usaron sin previa purificación. Los disolventes se utilizaron secos y desoxygenados. Todas las reacciones que se efectuaron fueron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. La preparación del ligante tipo SacNac, **LH**, se realizó según la técnica reportada en la literatura, así como, la caracterización de este se llevó a cabo mediante el registro de sus espectros de RMN de ¹H y ¹³C {1H} y su comparación con los reportados en la bibliografía.⁴ La caracterización de los complejos (**1-3**) se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y analíticas comunes. Además, mediante difracción de rayos-X de monocristal

La síntesis general de los complejos fue la siguiente: en un matraz de tres bocas se colocan 0.25 mmol de [M(X)₂] donde M= Co, Ni o Zn, X= Cl, OTf, 0.50 mmol de **LH** y, se adicionan 20 mL de etanol. Se mantiene la mezcla de reacción en agitación y temperatura ambiente durante 2 h. Luego de ese tiempo, se filtra la solución y se evapora el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido colorido, que se lava con éter y se seca a vacío. Los cristales adecuados para la determinación estructural por difracción de rayos-X de monocristal se obtuvieron por evaporación lenta en etanol para cada complejo.

Conclusiones

Se sintetizaron los complejos homolépticos tetracoordinados de cobalto, níquel y zinc, mediante reacciones estequiométricas en relación 1:2, (metal:ligante). En los complejos de cobalto y zinc, en solución como en estado sólido presentan una geometría tetraédrica. En cambio, el complejo de níquel presenta en solución un equilibrio geométrico entre plano cuadrado y tetraédrico, mientras que, en estado sólido presenta una geometría plano cuadrado.

Bibliografía.

1. Crystal O'Connor, Darren C. Lawlor, Conor Robinson, Helge M Iler-Bunz, and Andrew D. Phillips. *Organometallics* 2018, 37, 1860–1875
2. Webster, R. L. *Dalton Trans.* 2017, 46, 4483–4498
3. D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 813.
4. Ruiz Plaza, D.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu de Riquer, G. A.; González-García, G.; Höpfl, H.; de León-Rodríguez, L. M.; López, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SEP a través del programa PRODEP 2017-2018 número 511-6/17-8070, y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo para la realización de este trabajo de investigación.

Luminiscencia de compuestos de coordinación con iones lantánidos (III) y el ligante 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno.

Erika Armenta Jaime^{1b}, Silvia Elena Castillo Blum^{1,a}, Christian Reber²

¹Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, UNAM, Unidad de Posgrado, Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX, México

²Département de Chimie, Université de Montréal Pavillon J.A. Bombardier local 3015

^berika92arjai@gmail.com, ^ablum@unam.mx

Resumen

Se sintetizaron 14 compuestos de coordinación utilizando como ligante el compuesto orgánico 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*) y los iones lantánidos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu en estado de oxidación +3. Se caracterizaron mediante técnicas analíticas y espectroscópicas tales como análisis elemental, resonancia magnética nuclear (en el caso de *mbb*, Lu y La), espectroscopia infrarroja, Raman, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y espectroscopia de absorción, excitación y emisión en estado sólido. Se encontró que *mbb* funciona como sensibilizador de la luminiscencia tanto para iones emisores en la región visible (Pr, Sm, Eu, Tb y Dy) así como infrarrojo (Nd e Yb). Se realizaron mediciones resueltas en tiempo con la finalidad de elucidar un mecanismo de transferencia de energía.

Introducción

El estudio de compuestos con iones lantánidos ha sido de gran interés debido a sus propiedades magnéticas y luminiscentes únicas que los convierten en excelentes candidatos para aplicaciones como bio-imagenología médica, iluminación (LED, OLED), sensores, conversión de luz en celdas solares, entre otras. Algunas de sus principales características son largos desplazamientos de Stokes, bandas finas en sus espectros de emisión (debido a la protección de los orbitales 4f por los orbitales 5s y 5p) y tiempos de vida largos causados por transiciones f-f, las cuales son prohibidas por regla de Laporte, provocando que su absorción sea débil y por ende su emisión de baja intensidad [1]. Una forma de mejorar la absorción es mediante la adición de un ligante o cromóforo que transfiera energía hacia el ión lantánido [2]. Se han reportado diversos sensibilizadores óptimos, entre ellos los derivados bencimidazólicos [3]. En este trabajo se estudió la capacidad del compuesto *mbb* (derivado bencimidazólico) como antena para los iones lantánidos cuya emisión es tanto en el visible así como infrarrojo.

Metodología

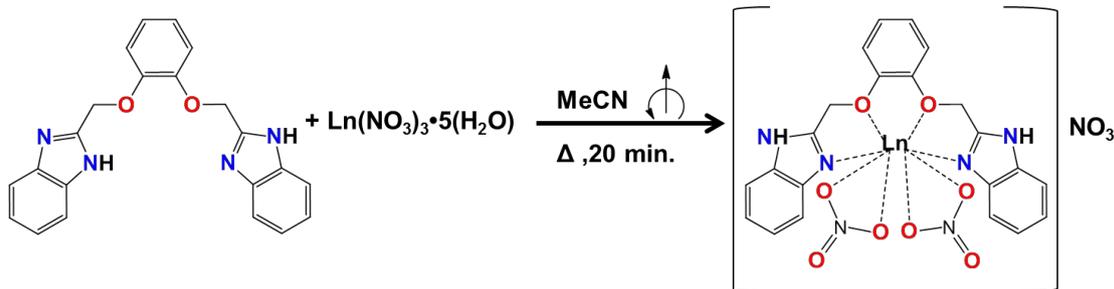
- Síntesis del compuesto 1,2-bis[(1H-bencimidazol-2-1-il)metoxilen]benceno (*mbb*)

En un matraz bola se añadieron 10 mmol de ácido o-fenoxiacético, 20 mmol de o-fenilendiamina y 20 mL de ácido fosfórico al 85%. La mezcla se dejó a reflujo por 7 h y con una temperatura de 170°C. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se realizaron lavados con una solución saturada de NaHCO₃. Se obtuvo un precipitado el cual se purificó con carbón activado y lavados de etanol. El rendimiento fue de 60%.

- Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de coordinación

En un matraz bola se añadieron 0.1 mmol de *mbb* en 20 mL de acetonitrilo. La mezcla se dejó en agitación y calentamiento moderado por 5 min (*mbb* no se solubiliza en MeCN). Después se agregó una disolución de 0.1 mmol de la sal lantánida Ln(NO₃)₃•5H₂O en 10 mL de acetonitrilo observándose solubilidad parcial del ligante y posteriormente la formación de un precipitado blanco. Los rendimientos fueron variados para cada metal. De acuerdo con los análisis elementales, conductividad eléctrica, espectroscopia FT-IR y

Raman se determinó que todos los compuestos son isoestructurales con un número de coordinación de 8 (ligante tetradentado uniendo a través de O y N), 2 nitratos bidentados y uno iónico.



Donde Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ y Lu³⁺

Fig.1. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de coordinación.

Resultados

- Estudio de las propiedades luminiscentes. Espectros de emisión en estado sólido.

Se estudiaron las propiedades luminiscentes mediante espectroscopia de absorción, excitación y emisión en estado sólido. En la figura 2 se muestran los espectros de emisión para los compuestos de Eu, Tb, Dy, Sm, Pr, Nd e Yb así como el ligante mbb medidos con una longitud de onda de excitación de 488nm. Una forma de conocer si existe transferencia de energía hacia el lantánido es determinando el tiempo de vida de las transiciones hipersensitivas (refiriendo al ambiente químico) además del análisis del espectro de luminiscencia. Se observa que para los iones Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ y Sm³⁺ sus bandas se intensificaron además de que la emisión del ligante desaparece completamente lo cual indica una transferencia óptima por parte de mbb. Por otro lado, los iones Pr³⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺ a pesar de mostrar transiciones características también presentan emisión del ligante como proceso competitivo, es decir, existe una transferencia aunque no de forma eficiente.

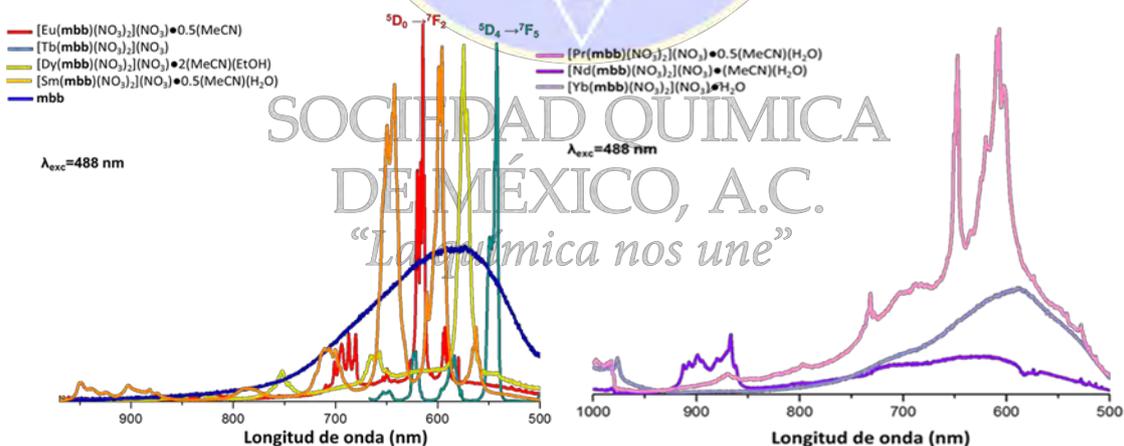


Fig.2. Espectros de emisión en estado sólido para los iones emisores en la región visible (Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ y Sm³⁺) y Vis-NIR (Pr³⁺, Yb³⁺ y Nd³⁺) Tiempos de vida y Rendimientos cuánticos absolutos

Los tiempos de vida se midieron con un espectrómetro PerkinElmer LS55 utilizando modo fosforescencia para evitar interferencias debidas al ligante y los rendimientos cuánticos absolutos con un espectrómetro Edinburgh FSL980 mediante una esfera de integración F-M01 empleando el método directo e indirecto para sólidos. En la tabla 1 se informan los tiempos para los iones en disolución acuosa (en donde se lleva a cabo un apagamiento causado por las moléculas de agua) y se comparan con los determinados

experimentalmente en los compuestos de coordinación sintetizados. Se encontró que éstos incrementaron en al menos 3 órdenes de magnitud, lo cual confirma una transferencia de energía y protección del centro metálico.

Tabla 1. Rendimientos cuánticos absolutos determinados con una longitud de onda de excitación de 290 nm

Compuesto	τ Experimental	τ (en disolución acuosa)	%Q
mbb	29.2 ps	-	0.03
[Eu(mbb)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(MeCN)	396.5 μ s	112.4 μ s	0.03
[Tb(mbb)(NO ₃) ₂](NO ₃)	442 μ s	1465.3 μ s	0.93
[Dy(mbb)(NO ₃) ₂](NO ₃)•2(MeCN)(EtOH)	2.49 μ s	293.8 μ s	1.05
[Sm(mbb)(NO ₃) ₂](NO ₃)•0.5(MeCN)(H ₂ O)	2.69 μ s	49.0 μ s	0.32

Conclusiones

- 1.- El ligante mbb funciona como antena tanto para iones en el visible así como infrarrojo cuya transferencia de energía es óptima para los iones en el visible Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ y Dy³⁺.
- 2.- Todos los compuestos son isoestructurales y no-centrosimétricos (posible grupo puntual, D₂) de acuerdo al análisis en el desdoblamiento de las transiciones hipersensitivas del compuesto de Eu [4]
- 3.- El compuesto de Dy presentó el mejor rendimiento cuántico absoluto.

Bibliografía

- 1) Wei C, Ma L, Wei H B, et al. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61
- 2) J. C. Bünzil, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 293–294 (2015) 19–47
- 3) E. Deiters, J. C. Bünzil, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2723–2734
- 4) J. C. Bünzil, Basics of lanthanide photophysics, 2010.

Complejos plano cuadrados de iridio(I) con ligantes N,O y N,S-donadores.

Crispin Cristóbal,^{1*} Jesús Rangel García,¹ José C. Alvarado-Monzón,¹ Gerardo González-García, Jorge A. López.^{1*}

¹Departamento de Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, CP 36050. Guanajuato, Gto, México.

cs.cristobal@ugto.mx

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de complejos de iridio(I) con geometría plano cuadrada derivados de la reacción del complejo dimérico $[\text{Ir}(\square\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) con ligantes N,O y N,S-donadores. Los ligantes N,O-donadores son derivados de la reacción de β -dicetonas con aminas aromáticas sustituidas, mientras que estas a su vez, sirven como material de partida para la obtención de los ligantes N,S-donadores. La familia de complejos formados con estos ligantes son especies monoméricas de iridio(I), en donde los respectivos ligantes ocupan dos sitios sobre la esfera de coordinación del metal, mientras que una molécula de 1,5-ciclooctadieno estabiliza la geometría plano cuadrada en estas especies tetracoordinadas.

Introducción

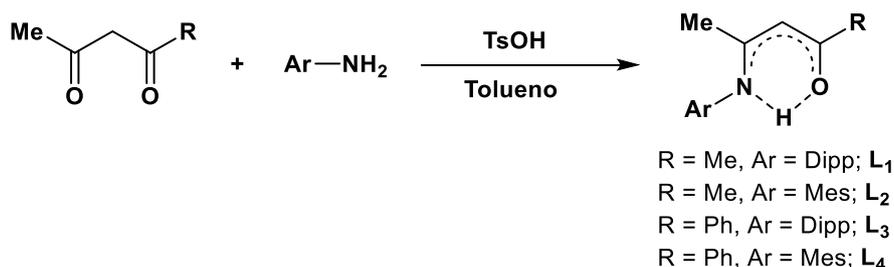
Los compuestos β -cetoiminatos son especies capaces de enlazar comúnmente a un centro metálico a través de sus átomos de nitrógeno y oxígeno, ya sea mediante compartición de electrones o mediante donación de un par electrónico, es por eso que pueden clasificarse como ligantes N,O-donadores. La misma características se pueden observar si el oxígeno se intercambia por otro átomo no metálico del grupo 15 o 16 de la tabla periódica. La química de estos sistemas ha sido tan grande y tan variada desde el punto estérico y electrónico, que se ha podido estudiar su aplicación en catálisis^[1] y en sistemas biológicos.^[2]

Los ligantes β -tocietoiminatos^[3] por su parte son compuestos muy nuevos, y debido a que son análogos a los β -cetoiminatos, su química puede ser comparable con sus análogos β -tocietoiminatos. Los ejemplos que actualmente existen son compuestos de coordinación y organometálicos, en los que precisamente el ligante se enlaza al metal a través de sus átomos de azufre y nitrógeno, por lo que estos ligantes S,N-donadores son buenos candidatos para formar anillos quelato con el centro metálico; característica de gran relevancia en estudios biológicos^[4] bacteriostáticos y carcinostáticos, debido principalmente por la interacción del ion metálico con aminoácidos y péptidos.^[5]

Las primeras evaluaciones de los complejos de iridio en sistemas biológicos se remontan a los años 70s,^[6,7] a pesar de ello las investigaciones en este campo se ha desarrollado muy lentamente a día hoy, sin embargo, los esfuerzos por encontrar mejores alternativas para el tratamiento del cáncer continúan siendo una motivación para continuar las investigaciones.^[2,8,9]

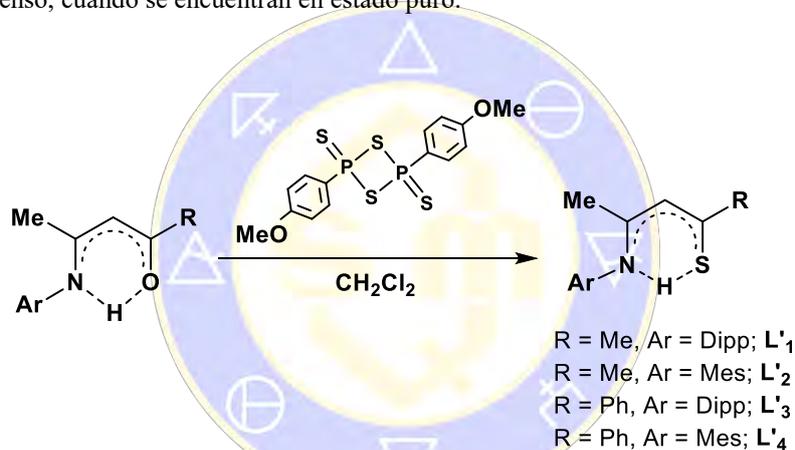
Discusión de resultados

La reacción general de 2,4-pentanodionas con un equivalente de una amina aromática sustituida, conduce a la formación de compuesto β -cetoiminatos (comúnmente llamados acnac). Particularmente se sintetiza una serie de cuatro ligantes, utilizando como dicetonas 2,4-pentanodiona y 1-fenil-1,3-butanodiona, y las aminas aromáticas usadas fueron 2,6-diisopropililanilina y 2,4,6-trimeilanilina. La síntesis de los ligantes se realiza siguiendo una metodología descrita,^[3] misma que se describe en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de ligantes N,O-donadores.

Los compuestos N,O-donadores son en su mayoría de color beige, y estos se aíslan mediante cromatografía en columna soportada en gel de sílice. La reacción posterior de cada uno de estos, en cantidades equivalentes con el compuesto 2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetano (mejor conocido como Reactivo de Lawesson), conduce a la formación de los compuestos β-tiocetoiminatos (también llamados ligantes sacnac).^[3] Todos ellos presentan una coloración que va desde el naranja intenso hasta el rojo intenso, cuando se encuentran en estado puro.



Esquema 2. Síntesis de ligantes N,S-donadores.

La comparación de los ligantes L con sus analogos L' se puede estudiar mediante su espectro de RMN de ¹H, en los cuales se aprecia el desplazamiento a campo más bajo de la señal correspondiente al núcleo N···H···S en los β-tiocetoiminatos (L') respecto a sus precursores β-cetoiminatos (L). Por ejemplo, la señal a 11.85 ppm en L₂, resuena a 15.12 ppm en L'₂, esto es Δδ = 3.35 ppm de diferencia entre ellos. El mismo comportamiento sucede cuando un grupo fenilo se intercambia por el grupo metilo en la β-dicetona precursora, así se observa un singulete a 12.44 ppm para L₄ y la señal se desplaza 2.98 ppm a la izquierda de la ventana espectral para el compuesto L'₄, resonando a 15.42 ppm. Además de esta señal, el grupo metino del mismo fragmento en análisis, sufre de igual manera un desplazamiento a campo bajo, por lo que a δ = 5.21 y 5.20 ppm se observa una señal simple para los ligantes N,O-donadores L₁ y L₂, y en los ligantes N,S-donadores, es decir en L'₁ y L'₂, este grupo -CH- resuena a 6.32 y 6.31 ppm. El valor de Δδ en este grupo funcional es de alrededor de 1.00 ppm en toda la familia de ligantes reportados aquí.

La reacción de los ligantes L bajo atmosfera de nitrógeno gaseoso, en cantidad estequiométrica con el compuesto dimérico de iridio(I), [Ir(μ-Cl)COD]₂, conduce con rendimientos que van desde 70 a 80%, siendo todos ellos compuestos tetracordinados. En todos los casos, el ligante actúa de manera bidentada en todos los compuestos que se forman, independientemente si los átomos donadores son nitrógeno y oxígeno (en el caso de los β-cetoiminatos), o nitrógeno y azufre (en el caso de los β-tiocetoiminatos), ver Esquema 3.

muy simétrico, lo que se traduce en una coordinación π de los dos grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ del dieno hacia el centró metálico. Todos estos datos están de acuerdo para una especie tetracoordinada de iridio en estado de oxidación I, y es el mismo comportamiento que presentan la familia de complejos con L o L' en su estructura.

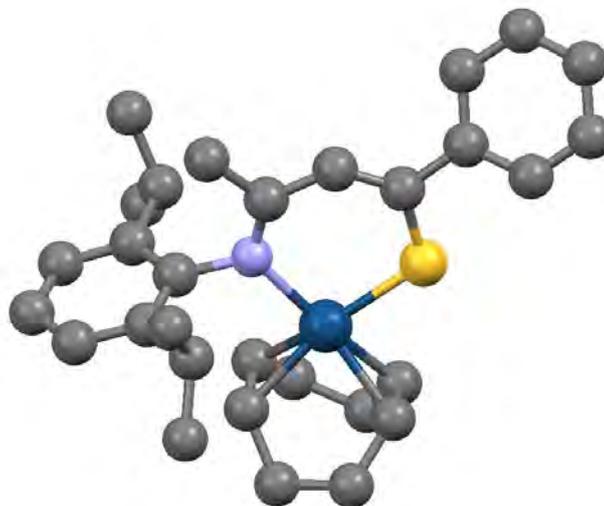


Figura 2. Diagrama ORTEP del complejo **3'**. Los hidrógenos son omitidos por claridad.

El diagrama ORTEP de la Figura 2, corrobora la estructura propuesta por estudios de RMN. Así, se considera que el resto de las especies análogas mantienen una estructura ligeramente distorsionada del plano cuadrado. Por ejemplo, en el caso particular del compuesto **3'**, se observa que el átomo de iridio se encuentra desviado 3.52° de la planaridad, valor que es comparable con 4.40° observado en el compuesto **1'**.

Materiales y métodos

Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra fue analizada en forma de pastilla con KBr de pureza $\geq 99\%$, grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc, la recolección del espectro FTIR fue a 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y bidimensionales se registraron en un equipo Bruker de 500 MHz en CDCl_3 como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las asignaciones de las señales se confirmaron mediante espectroscopia de RMN de dos dimensiones COSY, HSQC, HMBC y NOESY. Los estudios de difracción de rayos X de los compuestos se realizaron en un equipo Monocrystal SuperNova A (Dual) con Cryostream, con una fuente de molibdeno (Mova). La síntesis de los compuestos se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk. Los disolventes fueron purificados mediante destilación usando métodos estándar, en condiciones anhidras y previamente desoxigenados. Los precursores de $[\text{Ir}(\square\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$, se prepararon de acuerdo con las técnicas reportadas en la bibliografía.^[10]

Conclusiones

Los compuestos de iridio que se forman, son especies con geometría plano cuadrada. La capacidad de formar un anillo quelato por parte de los ligantes β -cetoiminatos y β -tioacetoinminatos, confieren características que favorecen la estabilidad de estos compuestos organometálicos, la participación del 1,5-ciclooctadieno es seguramente de mayor importancia para conseguir esta propiedad.

La planaridad en la geometría de los compuestos, no dependen significativamente del par de átomos donadores del ligante contenidos en el ligante, así, tanto los ligantes β -cetoiminatos y β -tioacetoinminatos dan lugar a especies análogas con el grupo 1,5-ciclooctadieno ligeramente distorsionado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SEP por el financiamiento a través del apoyo PRODEP 2017-2018 número 511-6/17-8070, y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Bibliografía

- [1] D. Song, W. Ye, Y. Wang, J. Liu, Y. Li, *Organometallics* **2009**, *28*, 5697–5704.
- [2] R. M. Lord, A. J. Hebden, C. M. Pask, I. R. Henderson, S. J. Allison, S. L. Shepherd, R. M. Phillips, P. C. McGowan, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4940–4953.
- [3] D. Ruiz Plaza, J. C. Alvarado-Monzón, G. A. Andreu de Riquer, G. González-García, H. Höpfl, L. M. de León-Rodríguez, J. A. López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *3*, 874–879.
- [4] A. Furst, *Chemistry of Chelation in Cancer.*, Thomas, Springfield, Ill., **1963**.
- [5] Z. H. Chohan, M. Arif, M. A. Akhtar, C. T. Supuran, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2006**, *2006*, 1–13.
- [6] T. Giraldi, G. Sava, G. Mestroni, G. Zassinovich, D. Stolfa, *Chem. Biol. Interact.* **1978**, *22*, 231–238.
- [7] G. Sava, S. Zorzet, L. Perissin, G. Mestroni, G. Zassinovich, A. Bontempi, *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *137*, 69–71.
- [8] L. Lu, L. J. Liu, W. C. Chao, H. J. Zhong, M. Wang, X. P. Chen, J. J. Lu, R. N. Li, D. L. Ma, C. H. Leung, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–9.
- [9] H. Zhang, L. Guo, Z. Tian, M. Tian, S. Zhagn, Z. Xu, P. Gong, X. Zheng, J. Zhao, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2018**, DOI 10.1039/C8CC01326H.
- [10] T. Yamagata, K. Nakajima, K. Arimitsu, A. Iseki, K. Tani, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2008**, *64*, m579–m580.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Compuestos mixtos de Ru(II) con nuevos ligantes organoselenados y quelatos bidentados. Síntesis, caracterización estructural y estudio computacional.

Luis Felipe Hernández Ayala¹, Miguel Reina Tapia² y Lena Ruiz Azuara¹

¹Laboratorio de Química Inorgánica Medicinal. Depto. De Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX. hdz.ayala@yahoo.com.mx

²Departamento de Química, UAM Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc, 09340 Ciudad de México, CDMX.

El presente trabajo describe la síntesis de nuevos compuestos organoselenados (L_{XSe}); L_{5Se} : bis(2-(piridin-2-il)etil)selano, L_{5Se} : 1,3-bis((2-(piridin-2-il)etil)selenil)propano y L_{10Se} : 1,4-bis((2-(piridin-2-il)etil)selenil)butano, ligantes tri y tetradentados donadores N_2Se y N_2Se_2 respectivamente. Se informa la síntesis de sus compuestos metálicos mixtos con Ru(II) y quelatos bidentados derivados de la acetilacetona. La caracterización estructural se realizó con distintas técnicas espectroscópicas, análisis elemental y conductividad. Por último, se realizaron cálculos DFT de energía, optimización de geometría y simulación de espectros, esto último para validar la elección del método de cálculo.

Introducción

El selenio es un elemento esencial presente en una gran cantidad de especies, el rol de éste en la biología y en la química está bien definido¹. Actualmente, los compuestos organoselenados gozan de gran atención debido a sus potenciales aplicaciones, muchas de ellas relacionadas con su rol como antioxidantes² y con su papel tóxico como agentes antitumorales³. Por otro lado, el estudio de la química de coordinación de los compuestos de Ru(II) con ligantes selenados es un área poco explorada, en la literatura existen pocos ejemplos de este tipo de estudios⁴⁻⁶.

La inspiración para crear estas moléculas fue el análogo de azufre denominado *pdto*: 1,2-bis((2-(piridin-2-il)etil)tio)etano que ha sido ampliamente estudiado desde 1960⁷. La principal característica este ligante es la versatilidad en los modos de coordinación en los compuestos metálicos que forma. Distintos compuestos metálicos mixtos del *pdto* con Ru(II) y distintos ligantes bidentados han sido reportados^{8,9}, destaca su potencial aplicación como metalofármacos antiparasitarios⁹.

De este modo surge este proyecto cuyo el objetivo es investigar la química de coordinación de estos compuestos y proponer potenciales aplicaciones, sobre todo en química inorgánica medicinal.

Experimental

El esquema resumido de la síntesis de los ligantes (L_{XSe}) está en la figura 1. Las ecuaciones 1-3 (ec. 1-3) representan las reacciones de obtención de los compuestos de coordinación.

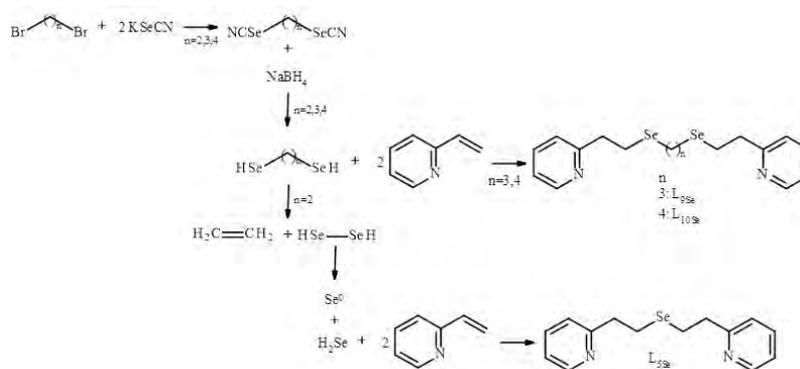
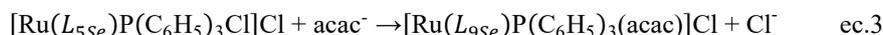
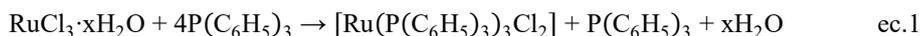


Figura 1. Ruta sintética para los ligantes L_{XSe} .



Las reacciones fueron realizadas en atmósfera inerte y con modificaciones a los procedimientos sintéticos reportados para compuestos organoselenados similares¹⁰.

La caracterización de los compuestos comprendió, cuando era factible, análisis elemental, punto de fusión, conductimetría, espectrometría de masas, espectroscopia de IR, UV-Vis y RMN ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se y ³¹P.

Resultados y discusión

Las reacciones de obtención de los compuestos de coordinación han sido realizadas con L_{9Se}. Dos reacciones son particularmente interesantes. La primera es la dismutación del etano(1,2-)diselenol para formar etileno, selenio elemental y ácido selenhídrico, éste último al reaccionar con la 2-vinil piridina forma L_{9Se}. La segunda fue la obtención del complejo mixto (ec. 3), se esperaba una reacción de sustitución del acetilacetato por la trifenilfosfina y el cloruro coordinado, sin embargo, se adicionó eliminando sólo el cloruro.

La figura 2 son los espectros RMN-¹H de L_{9Se} y [Ru(L_{9Se})(P(C₆H₅)₃)Cl]Cl. Por ser una molecula simétrica, sólo se observan la mitad de las señales de L_{9Se}. Al enlazarse al metal, el L_{9Se} pierde la simetría provocando que los protones experimenten un entorno magnético no equivalente, incluso los que están unidos a un mismo carbono, esto se ve reflejado en el aumento en el numero de señales.

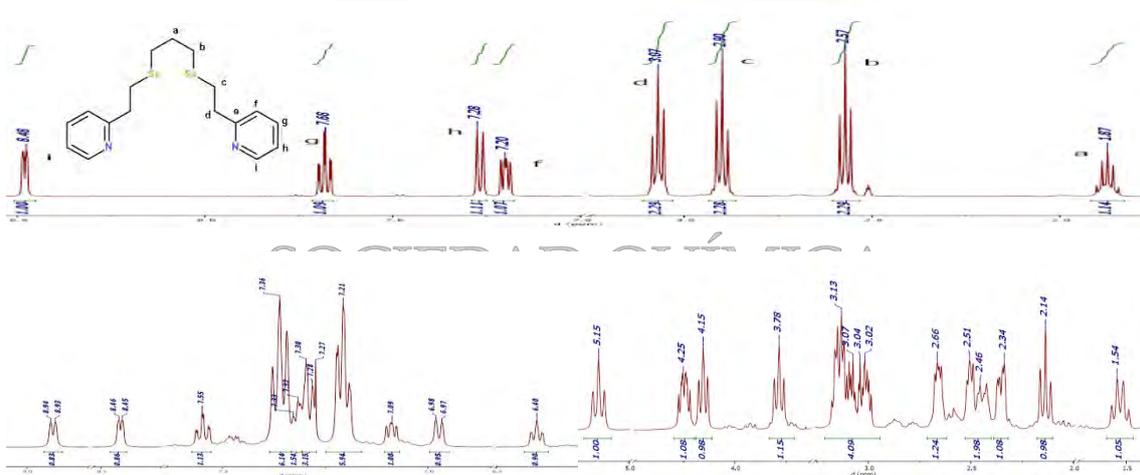


Figura 2. Espectros RMN-¹H (500MHz) en (CD₃)₂SO, t. a. L_{9Se} (arriba) y [Ru(L_{9Se})(P(C₆H₅)₃)Cl]Cl (abajo).

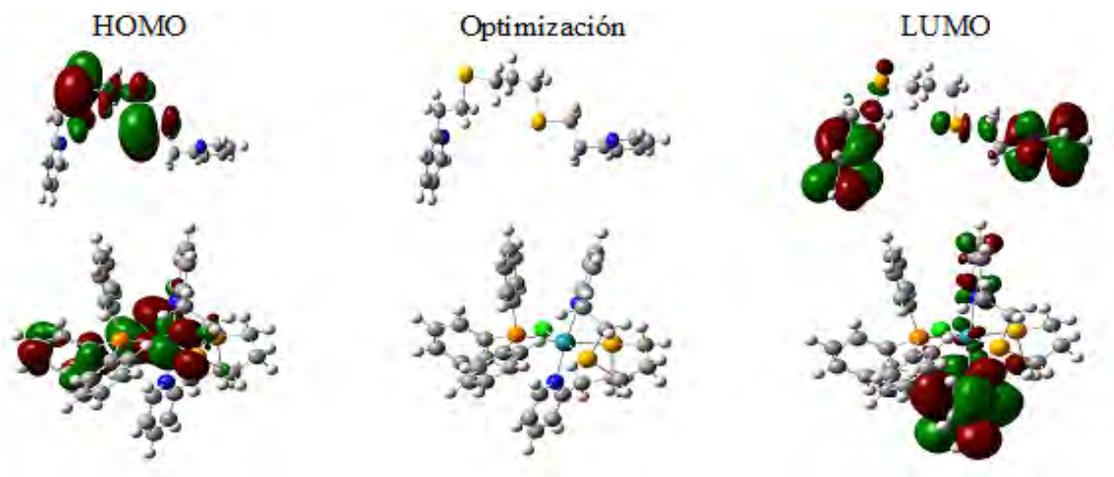
Un fenómeno equivalente presenta el compuesto [Ru(L_{9Se})(P(C₆H₅)₃)(acac)]Cl. Los valores de desplazamiento químico en los espectros de selenio dan prueba de la coordinación del ligante al rutenio y del diferente entorno magnético provocado por la asimetría de los compuestos de coordinación. La tabla 1 resume los valores de desplazamiento químico de ⁷⁷Se para L_{9Se} y sus compuestos de coordinación.

Tabla 1. Desplazamientos químicos (ppm) para L_{9Se} y compuestos relacionados.

Compuesto	(SeCN) ₂ Pr	L _{9Se}	[Ru(L _{9Se})(P(C ₆ H ₅) ₃)Cl]Cl	[Ru(L _{9Se})(P(C ₆ H ₅) ₃)(acac)]Cl
δ ⁷⁷ Se (ppm)	220.9	160.65	290,25, 253.60	268.77, 248.58

Para explicar el diferente entorno químico y la reactividad de los ligantes se efectuaron cálculos computacionales de energía, optimización de la geometría y los orbitales moleculares de frontera. Los cálculos se realizaron con el funcional M06 y bases mixtas, 6-31G (d,p) para los átomos del primer y segundo periodo y LanL2DZ para rutenio y selenio. En la tabla 2 se presentan las figuras de las geometrías optimizadas para los ligantes y el catión $[\text{Ru}(\text{L}_{9\text{Se}})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]^+$.

Tabla 2. Geometrías y orbitales moleculares de los compuestos seleccionados.



En los ligantes, la geometría y la distribución de la densidad electrónica en los orbitales son similares. La geometría optimizada del catión $[\text{Ru}(\text{L}_{9\text{Se}})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}]^+$ es congruente con el entorno magnético experimentado en la RMN. El HOMO se encuentra principalmente en los átomos de selenio evidenciando su poder nucleofílico mientras que el LUMO se encuentra en los grupos piridina revelando su carácter de aceptor pi. En el compuesto de coordinación la distribución de los orbitales cambia respecto al ligante libre. El HOMO se encuentra principalmente en el rutenio mientras que el LUMO se encuentra posicionado en un anillo piridínico, esto sugiere que las reacciones redox se darán principalmente en estos dos centros.

Conclusiones

Se logró sintetizar tres nuevos ligandos selenados y los compuestos de coordinación con Ru(II) de uno de ellos, mediante la caracterización se evidenció la composición y estructura de los compuestos. Los cálculos computacionales nos permitieron proponer las geometrías de los compuestos y mediante los orbitales moleculares, predecir aspectos de su reactividad.

Bibliografía

- (1) Reich, H. J.; Hondal, R. J. *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11* (4), 821–841.
- (2) Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. *Biomed. Pharmacother.* **2003**, *57* (3), 134–144.
- (3) Fernandes, A. P.; Gandin, V. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.* **2015**, *1850* (8), 1642–1660.
- (4) Mutoh, Y. y cols. *Organometallics* **2010**, *29* (3), 519–522.
- (5) Zhao, Z.; Gao, P.; You, Y.; Chen, T. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (13), 3289–3298.
- (6) Zhang, Q.-F. y cols. W.-H. *Organometallics* **2001**, *20* (17), 3777–3781.
- (7) Goodwin, H. A.; Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (19), 5013–5023.
- (8) Ortiz-Frade, L. A. y cols. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (6), 1825–1834.
- (9) Toledano-Magaña, Y. y cols. *J. Med. Chem.* **2017**, *60* (3), 899–912.
- (10) Campbell, T. W.; Walker, H. G.; Coppinger, G. M. *Chem. Rev.* **1952**, *50* (2), 279–349.

Agradecimientos

Los autores agradecemos el apoyo financiero al proyecto PAPIIT, UNAM IG200616. A la Red de Farmoquímicos de CONACYT. Al CONACYT por la beca de posgrado 307725. Agradecemos también los recursos y servicios de Supercómputo recibidos por la UNAM a través de la DGTIC.

Propiedades ópticas y modulación de la luminiscencia del MOF (derivado del ácido trimesico y nitrato de zinc) dopado con Eu^{3+} y Tb^{3+} .**Rodolfo Peña-Rodríguez**¹, Silvia E. Castillo-Blum*¹.¹ Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510 México.

rodol1234@hotmail.com, blum@unam.mx

Resumen

Fue obtenido un polímero metal orgánico (1) derivado de ácido 1,3,5-bencentricarboxílico (H_3BTC) y nitrato de zinc hexahidratado en forma de polvos cristalinos mediante la técnica de reflujo, el cual fue dopado posteriormente con una mezcla de Eu^{3+} y Tb^{3+} mostrando las emisiones típicas roja y verde, respectivamente, y exhibiendo una transferencia de energía de la matriz hacia los centros metálicos “efecto antena”. Fue preparada una serie bimetalica de $1\text{-Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ mostrando diferentes coloraciones de emisión. La muestra bimetalica $1\text{-Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}$ presenta emisiones de luz fría, debido a la mezcla de emisiones tanto de los lantánidos como del mismo MOF, permitiéndole ser utilizada para la fabricación de dispositivos de iluminación.

1. Introducción

Los polímeros metal orgánicos (MOFs) son una nueva clase de sólidos híbridos cristalinos, los cuales están formados por la unión de un ligante orgánico y un ion metálico o clúster^{1,2}. El número de aplicaciones en áreas tales como catálisis³, almacenamiento de gases⁴⁻⁷, separación⁸⁻⁹, sensores¹⁰⁻¹¹ entre otros. Estos nuevos materiales poseen características tales como alta estabilidad y alta porosidad que los hacen ideales como anfitriones de otros átomos o moléculas¹²⁻¹³. Actualmente, los MOFs dopados con tierras raras ofrecen una gran oportunidad en la creación de nuevas estructuras, no solo para aplicaciones luminiscentes si no también, en catálisis, almacenamiento de gases, comparadas con los MOFs derivados de metales de transición. Recientemente, algunos polímeros de coordinación basados en lantánidos han sido sintetizados formando polímeros homometálicos, heterometálicos y mezcla de lantánidos¹⁴. El término “luminiscencia” está asociado a la propiedad que tiene algunos materiales de emitir luz tras haber absorbido energía de otra longitud de onda. El término además está asociado a otros dos que son la emisión y el tiempo de vida (τ)¹⁵.

El Eu^{3+} y el Tb^{3+} son los más comúnmente usados por sus fuertes emisiones en la región del visible (rojo y verde, respectivamente). Debido a la existencia de un fuerte acoplamiento vibrónico entre el ligante orgánico y los iones lantánidos, es posible la transferencia de energía directa desde el estado excitado más accesible del ligante al nivel de excitación apropiado de iones. Este acoplamiento, que popularmente se conoce como el efecto de antena, es propicio para aumentar las bandas de emisión de luminiscencia¹⁶⁻¹⁸.

En el presente trabajo, se presenta una alternativa de síntesis de un MOF dopado con iones lantánidos, siendo éste obtenido mediante la técnica de reflujo misma que se utiliza para el posterior dopaje con iones tierras raras (Eu^{3+} y el Tb^{3+}). El objetivo es la síntesis fácil y rápida de un polímero metal orgánico derivado de ácido 1,3,5-bencentricarboxílico y nitrato de zinc hexahidratado y su posterior dopaje con mezcla de lantánidos. Para finalmente, estudiar sus propiedades fotoluminiscentes.

2. Sección experimental**2.1 Materiales**

Todos los reactivos y disolventes se usaron tal como se recibieron sin purificaciones adicionales. Ácido 1,2,5-bencentricarboxílico (H_3BTC , 95%), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), nitrato de europio pentahidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), nitrato de terbio pentahidratado ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

99.9%), N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrilo (MeCN), metanol (MeOH) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

2.2 Síntesis

2.2.1 Síntesis de Zn-MOF BTC (1)

El compuesto **1** fue obtenido usando la técnica de reflujo. Una mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g, 2.3793 mmol) y H_3BTC (2.7606 g, 9.2795 mmol) en DMF (20 mL) se colocaron en un matraz balón y se coloca al reflujo con agitación (600 rpm) durante 4 h. Se obtuvo en polvo blanco insoluble el cual se filtró, se lavó tres veces con MeOH (5 mL) y fue secado a 110 °C durante 2 h, con un rendimiento del 93% (basados en el zinc) y un punto de fusión por arriba de los 300 °C. El polvo obtenido se estudió por difracción de rayos X de polvos cristalinos. IR ν_{max} : 3404 (OH), 1615 (C=O), 1568 (N=O), 1437 (N-O), 1361 (C-O), 1249, 1108, 1025, 931, 795, 758, 732, 698 cm^{-1} . Anal. Elem. Encontrado C, 23.79; H, 4.53; N, 5.76%.

2.2.2 Síntesis de 1-Ln (Ln=Eu³⁺, Tb³⁺)

El dopaje del compuesto **1** con los iones lantanidos se llevo a cabo por una síntesis típica que se describe a continuación. La mezcla del compuesto **1** (100 mg), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 mg), MeCN (15 mL) se colocó a reflujo por 2 horas. Después de este periodo, la mezcla fue centrifugada por 15 minutos y el sólido resultante fue lavado con MeOH y secado a 100 °C por 1 h.

2.2.3 Síntesis de 1-Eu_xTb_{1-x} (x=0.05, 0.1 y 0.15)

La preparación de 1-Eu_xTb_{1-x} dopado con mezcla de iones lantanidos se llevo a cabo de la misma manera que lo descrito en el punto 2.2.2, la diferencia es que se vario la proporción de iones lantanidos (manteniendo los 50 mg).

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X de polvos cristalinos

El polvo obtenido del compuesto **1** fue analizado mediante difracción de rayos X de polvos cristalinos, obteniendo un difractograma que se muestra en la Fig. 1, el cual se buscó en la base de datos, pero no se encontró similitud con la ya reportado.

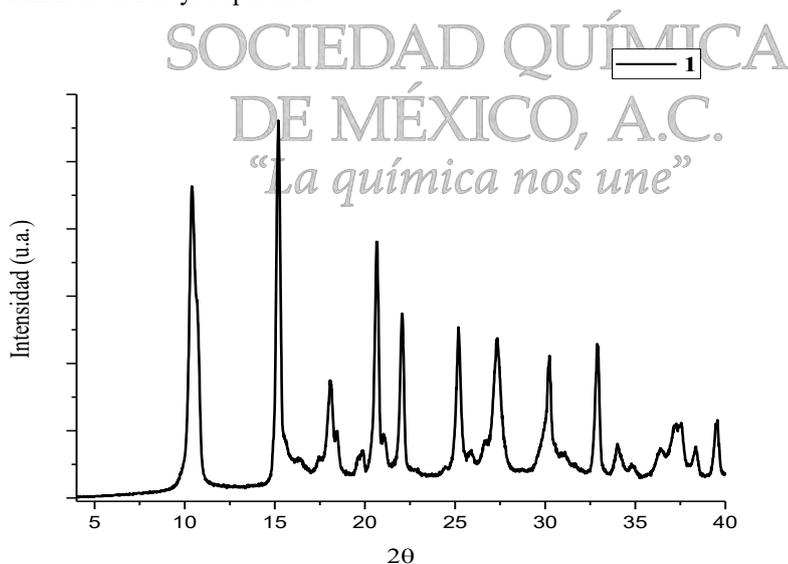


Fig. 1. Difractograma del compuesto **1**.

3.2. Propiedades fotofísicas

Los espectros de absorción del compuesto **1**, **1-Eu** y **1-Tb** fueron corrido a temperatura ambiente en estado sólido, teniendo un máximo de absorción alrededor de 270 nm. Del mismo modo el espectro de emisión se obtuvo a temperatura ambiente en estado sólido excitando en el máximo de absorción, ver **Fig. 2**.

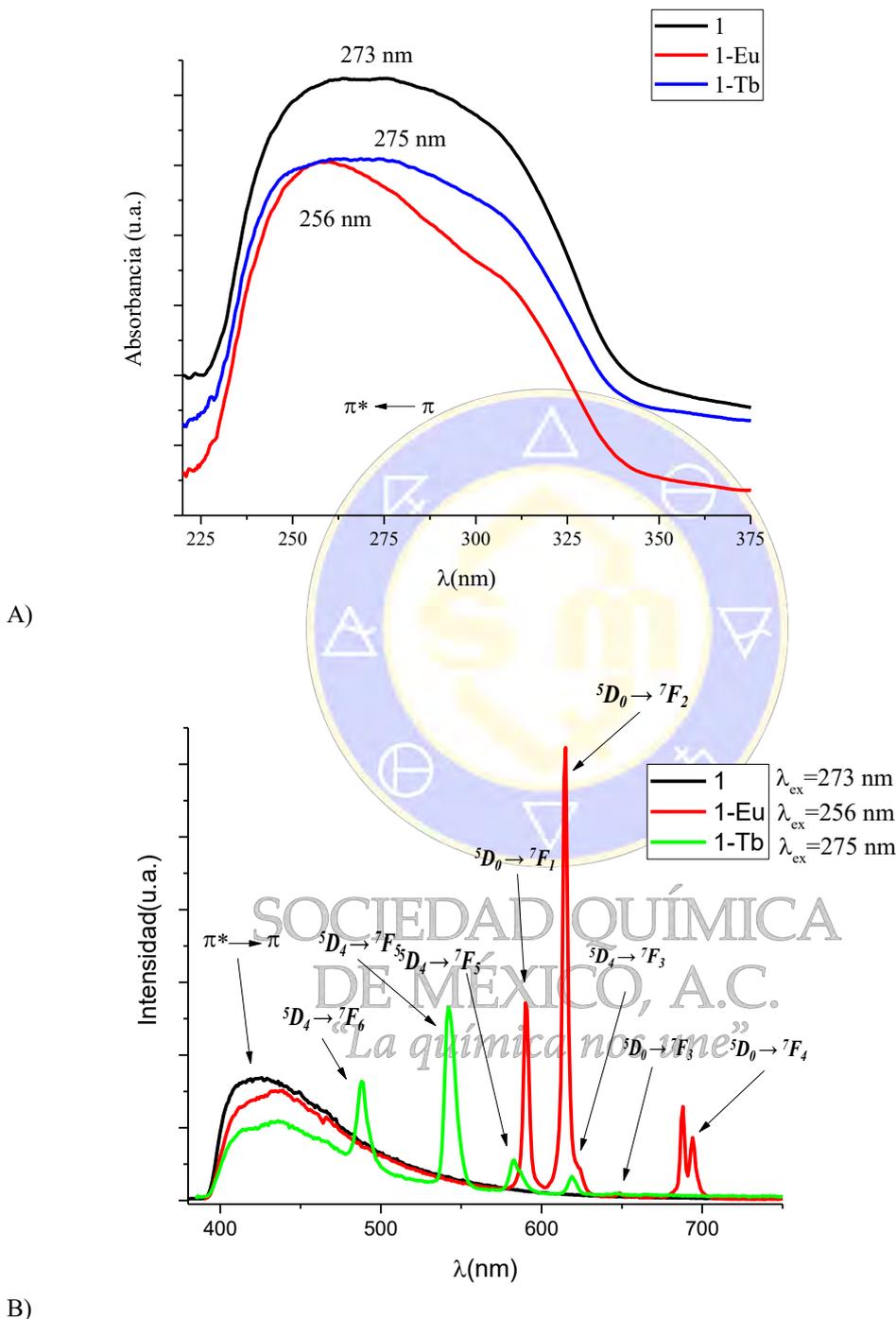


Fig. 2. Espectros de absorción (A) y de emisión (B) de los compuestos **1**, **1-Eu** y **1-Tb** en estado sólido.

Es importante mencionar que en los espectros de emisión muestran las señales típicas de las transiciones f-f de Eu^{3+} y Tb^{3+} cuando estos son irradiados en el máximo de absorción del MOF. Llevando a cabo una transferencia de energía de la matriz solida hacia los iones lantanidos conocido como “efecto antena”.

Para los compuestos bimetalicos es posible modular la emisión variando la longitud de onda de excitación, en la **Fig. 3** se muestran los espectros de emisión del compuesto **1-Eu_{0.05}Tb_{0.95}**. Se puede apreciar que con

forme se aumenta la longitud de onda de excitación las transiciones típicas del ion terbio comienzan a disminuir de intensidad mientras que las del ion europio aumentan. De igual manera, el diagrama de cromaticidad (CIE 1931) muestra dicha variación de color. Cuando la muestra es irradiada a 368 nm presenta la mezcla de los tres colores primarios y es posible obtener emisión de luz fría como resultado.

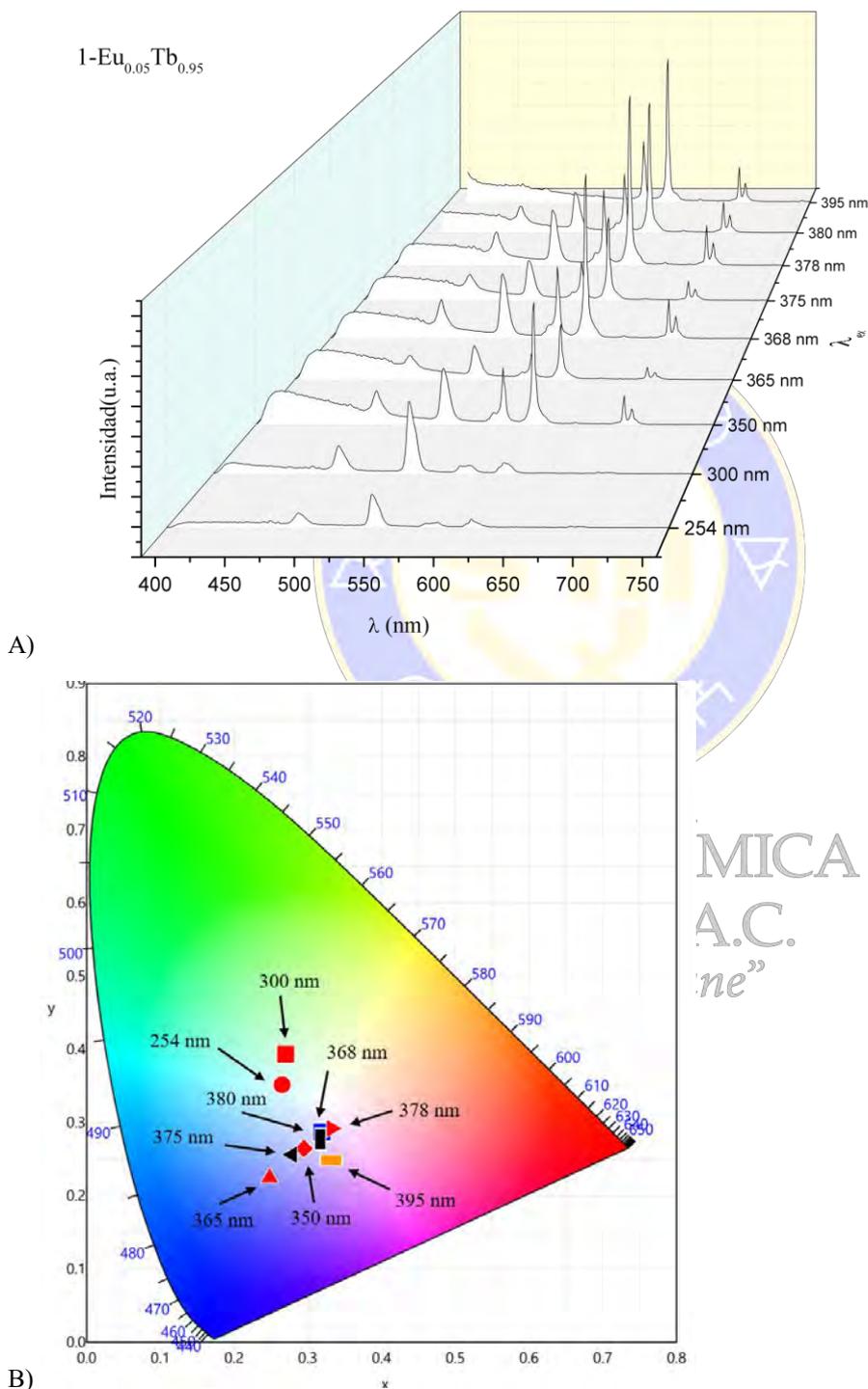


Fig. 3. A) Espectros de emisión en estado sólido de la muestra $1\text{-Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.95}$, B) Diagrama de cromaticidad 1931 de la misma muestra.

4. Conclusiones

En resumen, se sintetizó de manera rápida y económica un nuevo material metal-orgánico (**1**) mediante la técnica de reflujo. Fue posible realizar de manera exitosa el dopaje del compuesto **1** con iones lantanidos (monometálico y bimetálico) y estudiar sus propiedades ópticas, tales como, absorción, emisión y excitación. Los espectros de absorción muestran que el compuesto **1** mantiene un espectro muy similar antes y después de ser dopado, por lo que se considera que la estructura inicial no varía. Los compuestos bimetálicos tienen la característica de poder sintonizar varios colores en el diagrama de cromaticidad siendo el **1-Eu_{0.05}Tb_{0.95}** muy importante para la fabricación de dispositivos de iluminación híbridos ya que se obtienen emisiones de luz blanca fría.

Referencias

- [1] M. Hui Yap, K. Loon Fow and G. Zheng Chen, *Green Energy & Environment.*, 2017, 2, 218-245.
- [2] P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. MasPOCH, R. Ameloot, J. D. Evans and C. J. Doonan, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 307, 237-254.
- [3] Bromberg, L.; Su, X.; Hatton, A. *Chem. Mater.*, 2013, 25, 1636-1642.
- [4] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 4670-4679.
- [5] Lan, J.; Cao, D.; Wang, W.; Ben, T.; Zhu, G. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 978-981.
- [6] Cheon, Y. E.; Suh, M. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 2899-2903.
- [7] Guo, Z.; Wu, H.; Srinivas, G.; Zhou, Y.; Xiang, S.; Chen, Z.; Yang, Y.; Zhou, W.; O'Keeffe, M.; Chen, B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 3178-3181.
- [8] Gurdal, Y.; Keskin, S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 7373-7382.
- [9] Demir, B.; Ahunbay, G. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 117, 15647-15658.
- [10] Lin, X.; Gao, G.; Zheng, L.; Chi, Y.; Chen, G. *Anal. Chem.*, 2014, 86, 1223-1228.
- [11] Li, Y.; Zhang, S.; Song, D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 710-713.
- [12] Rodrigues, M. O.; De Paula, M. V.; Wanderley, K. A.; Vasconcelos, L. B.; Alves, S.; Soares, T. A. *Int. J. Quantum Chem.*, 2012, 112, 3346-3355.
- [13] Keskin, S.; Kizilel, S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 1799-1812.
- [14] J. Silva-do-Nascimento, B. Silva-Barros, J. Kulesza, J. Oliveira, A. Pereira-Leite, R. Silva-de-Oliveira, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, 190, 166-174.
- [15] M. Tausch, N. Meuter, S. Spinnen, *Educación Química*, 2017, 28, 120-126.
- [16] N. Sabbatini, M. Guardigli and J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, 123, 201.
- [17] N. Arnaud, E. Vaquer and J. Georges, *Analyst*, 1998, 123, 261.
- [18] Z. Shu-Yin and Y. Bing, *New J. Chem.*, 2018, 42, 4394.

Síntesis de nuevos complejos de coordinación derivados del 2-(benzotiazol-2-il)fenol

Jazmín Marroquín Flores,¹ Raúl Colorado Peralta,¹ Ma. Elizabeth Márquez López,¹ Víctor Elías Torres Heredia,¹ Delia Hernández Romero¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Prolongación de Oriente 6 No 1009, Colonia Rafael Alvarado, C.P. 94340, Orizaba Veracruz.

E-mail: marroquinjaz@gmail.com

Resumen

Se realizó la síntesis de una serie de complejos de coordinación con iones lantánidos trivalentes de Nd, Sm, Dy, Tb, Eu, Gd y La con el ligante 2-(benzotiazol-2-il)fenol. La estructura del ligante obtenido fue elucidada por IR, UV-Vis, MS, RMN de ¹H y ¹³C identificando las señales características del compuesto, así como pruebas de solubilidad y punto de fusión. A los complejos de coordinación se les realizó pruebas de solubilidad y su punto de fusión así como espectroscopía de IR y UV-Vis.

Introducción

El benzotiazol es un anillo heterocíclico al que se le atribuyen diversas actividades biológicas de interés, como lo son, anticancerígena, antimicrobiana, antileishmania, antiviral y antiinflamatoriaⁱ por lo cual, éste tipo de compuestos han recibido mucha atención en la investigación científica, ya que pueden ser utilizados como precursores farmacológicos. Por otro lado los complejos de coordinación basados en lantánidos, también han mostrado aplicaciones interesantes, pues se les ha utilizado como catalizadores y en el área médica como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética así como quimiosensores luminiscentes.ⁱⁱ En este sentido, se han realizado reportes que indican la obtención de complejos de coordinación basados en análogos del benzotiazol, tanto con metales de transiciónⁱⁱⁱ como con iones lantánidos trivalentes,^{iv} estos últimos se han estudiado por sus características luminiscentes. Aprovechando las propiedades del benzotiazol como un buen cromóforo se busca hacer más duradera la luminiscencia del ion lantánido lo cual permitirá su uso en diferentes áreas de la química.

Resultados y discusión

El 2-(benzotiazol-2-il)fenol (BTZ) es el precursor de nuevos complejos de coordinación mononucleares, el cual se obtuvo por reacción de *o*-aminotiofenol y ácido salicílico en ácido polifosfórico, obteniendo un rendimiento de 83%, el producto obtenido es un sólido amarillo. El ligante presenta la característica para poder coordinarse con iones lantánido debido a los átomos donadores, nitrógeno y oxígeno, presentes en la estructura. Las características generales del ligante se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Características generales del ligante BTZ

	Peso molecular g/mol	PF °C	Solubilidad	Rendimiento %
BTZ	227.28	121.1	DMSO, DMF, Acetonitrilo, acetato de etilo, metanol	83

Para el 2-(benzotiazol-2-il)fenol las bandas que se observaron en el IR son las siguientes: en 3059.07 cm⁻¹ la banda de tensión del grupo (-OH), en 1622.56 cm⁻¹ la banda de estiramiento correspondiente al enlace C=N, en 1589.25 cm⁻¹ y 1481.37 cm⁻¹ bandas de tensión de los enlaces (C=C) aromático, (C-O) en 1214.33 cm⁻¹, (C-N) en 1251.08 cm⁻¹, (C-S) en 972.76 cm⁻¹, y en 740.72 cm⁻¹ la banda de di-sustitución del anillo aromático.

En el espectro de RMN de ¹H (500 MHz; DMSO-d₆; ppm) (Figura 1a) se presentaron 8 señales entre 7.02 y 8.18. En 7.02 (dd, ³J= 8.1 Hz y ⁴J= 1.1 Hz, H10) se identificó el protón 10 como un doble de dobles por su acoplamiento con los protones 9 y 11, en 7.11 (d, ³J= 8.23 Hz y ⁴J= 0.95 Hz, H12) se observa un doblete

correspondiente al protón 12 por su acoplamiento con el protón 11, en 7.41 (dd, $^3J= 6.7$ Hz, $^3J= 7.25$ Hz y $^4J= 1.7$ Hz, H11) el protón 11 muestra un doble de dobles por su acoplamiento con los protones 10 y 12, en 7.44 (dd, $^3J= 7.05$ Hz, $^3J= 8.1$ Hz y $^4J= 1.1$ Hz, H6) y 7.54 (dd, $^3J= 7$ Hz, $^3J= 7.25$ Hz y $^4J= 1.25$ Hz, H5) se encuentran los protones 6 y 5 respectivamente, observándose como doble de dobles, los protones 4 y 7 muestran un doblete en 8.05 (d, $^3J= 8$ Hz, H4) y 8.13 (d, $^3J= 7.75$ Hz, H7) respectivamente, en 8.18 (d, $^3J= 7.9$ Hz y $^4J= 1.65$ Hz, H9) se observa en protón 9 como un doblete.

El espectro de ^{13}C (500 MHz; DMSO- d_6 ; ppm) (Figura 1b) para BTZ mostro las siguientes señales de carbonos: 165.18 (s); 156.33 (s); 151.42 (s); 134.26 (s); 132.43 (d); 128.49 (d); 126.43 (d); 125.05 (d); 122.09 (d); 121.98 (d); 119.68 (d); 118.34 (s); y 116.98 (d). La asignación correcta del espectro se realizó mediante RMN en 2D.

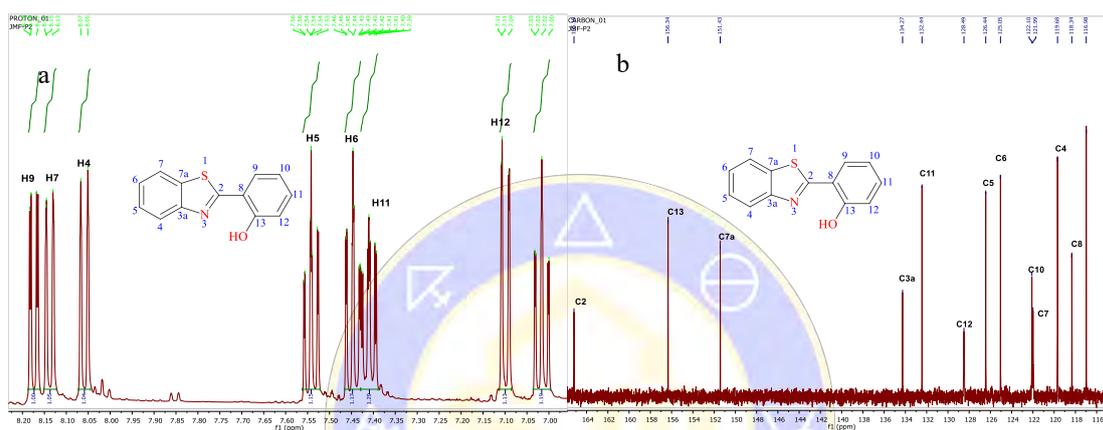


Figura 1. Espectro RMN ^1H (a), ^{13}C (b) del ligante BTZ

Los complejos de coordinación se obtuvieron al disolver el ligante y la sal inorgánica de lantánido, manteniendo a reflujo durante 2 h. Se obtuvieron rendimientos de moderados a muy buenos, obteniéndose sólidos amarillos en los 7 complejos. La estructura se propuso en base al análisis del espectro de infrarrojo. En la figura 2 se muestra el IR del complejo de coordinación con BTZ y neodimio donde se puede observar las bandas características de iones nitrato en la estructura a 1437.49 cm^{-1} , 1270.93 cm^{-1} , 1033.70 cm^{-1} y 816.73 cm^{-1} , así como bandas características del ligante en 1622.37 cm^{-1} (C=N), 1588.80 y 1479.59 cm^{-1} (C=C), 1214.25 cm^{-1} (C-O), 972.26 cm^{-1} (C-S).

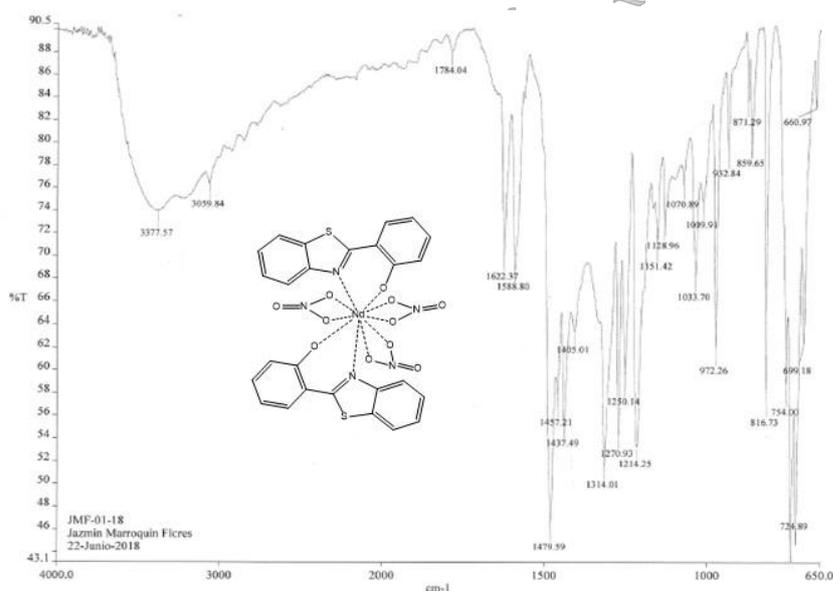


Figura 2. Espectro IR del complejo de coordinación $[\text{Nd}(\text{BTZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

En la **tabla 2** se presentan los rendimientos obtenidos con los 7 lantánidos, así como los puntos de fusión, para los cuales se puede apreciar que los puntos de fusión son ligeramente superiores al del ligante, esto debido a que se encuentran 2 moléculas del mismo en la esfera de coordinación.

Tabla 2. Características de los complejos de coordinación con BTZ

Complejo	Rendimiento %	PF °C
[Nd(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·6H ₂ O]	92.75	129.4
[Sm(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·6H ₂ O]	94.43	121.6
[Dy(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·H ₂ O]	78	126
[Tb(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·5H ₂ O]	96.11	124.6
[Eu(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·5H ₂ O]	70.75	122.6
[Gd(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·6H ₂ O]	78.39	122.7
[La(BTZ) ₂ (NO ₃) ₂][NO ₃ ·6H ₂ O]	79.26	124.7

En UV-Vis el BTZ mostro una banda de mayor absorción en 260 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, para el complejo de coordinación con Nd la banda de absorción está en 240 nm. En la figura 3 se presenta el color del ligante así como del complejo de coordinación con Nd bajo la luz UV-Vis a 365 nm.



Figura 3. Color del ligante y del complejo de coordinación con Nd

Materiales y métodos

Todos los reactivos fueron adquiridos comercialmente, el IR se realizó en el equipo Perkin Elmer Spectrum 100, para el UV-Vis se utilizó el equipo Evolution 260 BIO, para los espectros de RMN se utilizó el equipo de RMN Varian, modelo Mercury Plus (500 MHz).

Síntesis del ligante 2-(benzotiazol-2-il)fenol (BTZ). El ligante se obtuvo por reacción de *o*-aminotiofenol (0.5 g. 3.99 mmol) y ácido salicílico (0.551 g. 3.99 mmol) calentando en ácido polifosfórico (5 g) a 220°C durante 6 h. transcurrido el tiempo, se realizaron lavados al producto con agua destilada y posteriormente se neutralizó con NH₄OH, finalmente se cristalizó en etanol.

Síntesis de complejos de coordinación. La relación estequiométrica utilizada fue 2:1 ligante:sal; la sal inorgánica de lantánido se disolvió en 20 mL de metanol para posteriormente agregarla a una solución del ligante BTZ (0.1 g) disuelto igualmente en 20 mL de metanol y se mantuvo en reflujo durante 2 h, posteriormente se filtró y se secó en rotavapor.

Conclusiones

Se obtuvo un ligante BTZ, el cual fue caracterizado por técnicas analíticas y espectroscópicas, observando en el espectro de IR las bandas características del mismo, así como señales correspondientes a los protones y carbonos específicos de la molécula, en cuanto a los complejos de coordinación de acuerdo al espectro de IR se logró identificar bandas características de los grupos nitratos bidentados coordinados al metal (Nd) y se propone una estructura mononuclear con dos ligantes, obteniendo un número de coordinación 10.

Bibliografía

ⁱ Ali, R., & Siddiqui, N. (2013). *Journal of Chemistry*, 2013, 1-12.

ⁱⁱ Bünzli J. C. G. (2006). *Accounts of chemical research*, 39(1), 53-61.

ⁱⁱⁱ Katlenok, E. A., Zolotarev, A. A., & Balashev, K. P. (2015). *Russian Journal of General Chemistry*, 85(1), 116-122.

^{iv} Balashova, T. V., Pushkarev, A. P., Ilichev, V. A., Lopatin, M. A., Katkova, M. A., Baranov, E. V., & Bochkarev, M. N. (2013). *Polyhedron*, 50(1), 112-120.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Contenido

Estudios <i>in silico</i> y Síntesis de un Potencial Inhibidor de la Transcriptasa Reversa del VIH-1	735
Preparación y caracterización de una microemulsión con curcumina para administración transdérmica	738
Efecto comparativo de tres detergentes aniónicos comerciales contra <i>E. coli</i>	742
Uso de jengibre, moringa y col como alternativa para el tratamiento desinflamatorio para pacientes con esclerosis multiple, artritis reumatoide e inflamaciones dérmicas.....	746
Propiedades antibacteriales de cuatro aceites esenciales en <i>Escherichia coli</i> , <i>Sthaphylococcus aureus</i> y <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	749
Síntesis de Análogos de GABA con Estructura de Triazol	752
Estudio del Efecto del pH en la Solubilidad Máxima de Fármacos Coamorfos Disueltos en Medios que Simulen el Tracto Digestivo	755
Síntesis de benzamidas derivadas de eugenol y evaluación de su actividad antibacteriana	758
Síntesis de bencimidazoles sustituidos y evaluación de su potencial actividad citotóxica contra líneas derivadas de cáncer.	764
Síntesis y evaluación biológica de híbridos de cumarina y derivados de ácido cinámico.....	769
Desarrollo de inhibidores alostéricos de GSK-3 y su uso potencial para el tratamiento de enfermedades crónicas y neurodegenerativas.....	773
Determinación <i>in silico</i> y evaluación experimental de la actividad pro-apoptótica de derivados éster de la perezona	776
Estudio <i>In Silico</i> de cinco glaucólidas D y E.....	780
Diseño y síntesis de nuevos derivados del bencimidazol con potencial actividad antimicrobiana.....	784
Diosgenina y 26-hidroxi-diosgenina promueven el desarrollo de los ovarios y útero de la rata Wistar	787
La diosgenina y 26-hidroxi-diosgenina como potenciales agentes para tratar el síndrome de ovario poliquistico	793
Síntesis y Evaluación Biológica de Nuevos Benzofuranos 2,3-disustituidos Análogos de GABA, Como Agentes Neurotrópicos	797
Síntesis y caracterización de compuestos antioxidantes derivados del ácido cinámico y su evaluación <i>invitro</i>	801
Síntesis y actividad citotóxica de híbridos de 2,3-difenil-2 <i>H</i> -indazol y combretastatina A-4.....	806
Síntesis, caracterización y evaluación <i>in silico</i> de derivados de Pirazoles como inhibidores de la HDAC6 y Aurora cinasa A.....	810
Síntesis y actividad citotóxica de nuevos derivados de indazol análogos a combretastatina A-4	815
Síntesis y evaluación biológica de análogos 2-metilen-oxi de 4,7-dicloro-quinaldina con potencial actividad antibacteriana y citotóxica	819

Estudios *in silico* y Síntesis de un Potencial Inhibidor de la Transcriptasa Reversa del VIH-1

Cristian G. Arroyo-Chavero, Joel J. Trujillo-Serrato, Yolanda Mora-Pérez, Martha S. Morales-Ríos

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apartado 14-740, Ciudad de México 07000, México. crissarroyo@gmail.com; smorales@cinvestav.mx

Resumen

El síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA), causado por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH-1), es uno de los problemas de salud más importantes a nivel mundial. El papel fundamental de la enzima transcriptasa reversa («RT») en el ciclo de vida del VIH-1, la ha convertido en una diana farmacológica para la quimioterapia del SIDA. Por lo tanto, con el objetivo de encontrar nuevas estructuras líder que inhiban las funciones de la RT y tomando como base el modelo farmacofórico de los inhibidores no nucleosídicos de la RT («NNRTIs») se realizó el diseño, estudios *in silico* y síntesis de una amida derivada del β -triptófano substituida por un grupo 4-metilbencilo voluminoso e hidrofóbico.

Introducción

El síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA), causado por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH-1), es uno de los problemas de salud más importantes a nivel mundial. Debido a la alta tasa de mutación viral y a la resistencia a los regímenes de agentes terapéuticos actuales, el VIH-1 sigue siendo un problema importante para la terapia efectiva del SIDA. Se estima que más de 34 millones de personas viven con una infección de tipo VIH-1 en todo el mundo y cada año se producen 2.5 millones de nuevas infecciones por VIH-1. Actualmente, 14.8 millones de personas son elegibles para el tratamiento del VIH-1, sin embargo, sólo 8 millones de personas están bajo tratamiento debido a varias razones que incluyen problemas económicos.

Para controlar la progresión del VIH-1 se han identificado varios objetivos de quimioterapia en el ciclo de replicación del VIH-1 viables, como son: (i) la fusión o la entrada del VIH-1 al receptor CD4 del huésped, (ii) la transcripción inversa del ARN viral en ADN viral (por la transcriptasa reversa «RT»), (iii) la integración del ADN viral con el ADN del huésped (por la integrasa) y (iv) la maduración de la nueva proteína viral (por la proteasa). En particular, el papel fundamental de la enzima RT, en el ciclo de vida del VIH-1, la ha convertido en una diana farmacológica para la quimioterapia del SIDA.¹ Por lo tanto, con el objetivo de encontrar nuevas estructuras líder que inhiban las funciones de la RT, se tomó como base el modelo farmacofórico de mariposa de los inhibidores de la RT no nucleosídicos («NNRTIs») para el diseño, estudios *in silico* y síntesis de la amida **1** derivada del β -triptófano substituida por un grupo 4-metilbencilo voluminoso e hidrofóbico.

Resultados

1. Preparación del ligando y validación del método

Los enantiómeros (*R*)-**1** y (*S*)-**1** se convirtieron en estructuras 3D optimizadas usando el programa Spartan 14, seguido de Gaussian 09 a nivel DFT. Del resultado de este estudio se seleccionó, en cada caso, el conformero con el mínimo energético. Como es de esperarse, estos conformeros son isoenergéticos ($G = -1128.947775$ u.a.; distribución de Boltzmann = 31.7%) (Fig. 1).

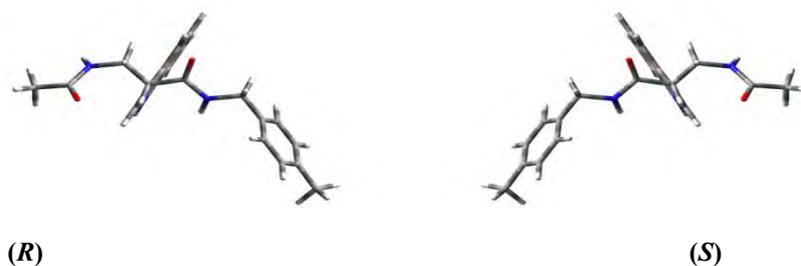


Fig. 1. Conformero de menor energía para los enantiómeros (*R*) y (*S*) de la amida 1.

Previo al estudio de docking molecular de cada uno de los conformeros de mínima energía (*R*)-1 y (*S*)-1 con la RT, se determinó si la configuración de acoplamiento usando el programa Autodock 4.2 sería capaz de reproducir satisfactoriamente la conformación observada cristalográficamente para un inhibidor cocrystalizado en la bolsa de unión a NNRTIs de la RT del VIH-1. Para ello, los parámetros de docking del programa Autodock 4.2 fueron validados para la estructura cristalina de la RT del VIH-1 cocrystalizada con delaviridina (PDB 1KLM), en donde la energía de interacción del complejo calculada resultó ser de -12.50 kcal/mol. El procedimiento consistió en retirar el ligando (delaviridina) del archivo original de coordenadas de rayos-X para ser acoplado nuevamente de manera flexible en la bolsa de unión de la RT. La desviación RMS (0.59 Å) entre las coordenadas del ligando cristalino y el docking indicaron una buena alineación de las posiciones experimentales y calculadas, así como una interacción similar con los residuos hidrofóbicos del sitio activo Leu100, Val106, Val179, Tyr181, Phe227, Trp229 y Leu234 y con los residuos Lys103 y Glu138 responsables de las interacciones por puente de hidrógeno.²

2. Docking molecular

Los procedimientos de acoplamiento se realizaron en AutoDock 4.2 utilizando la función de default. Las geometrías calculadas se agruparon en clusters clasificados en términos de energía libre de unión (ΔG) con una tolerancia de 2.0 Å, la mejor pose se seleccionó para llevar a cabo el análisis. Es obvio que los enantiómeros (*R*) y (*S*) del ligando 1 interactuarán de manera diferente con el mismo aminoácido en el sitio activo de la enzima RT debido a la formación de un complejo diastereomérico. Las poses mejor clasificadas de los complejos (*R*)-RT y (*S*)-RT mostraron una alta afinidad hacia la RT ($\Delta G = -10.0$ kcal/mol) y en el caso del complejo (*S*)-RT coincidió con el cluster más poblado. El análisis del docking molecular mostró que el anillo de indol, en ambos ligandos, está orientado en el canal formado entre los residuos hidrofóbicos Leu100, Val106, Val179, Gly190 (Fig. 2).

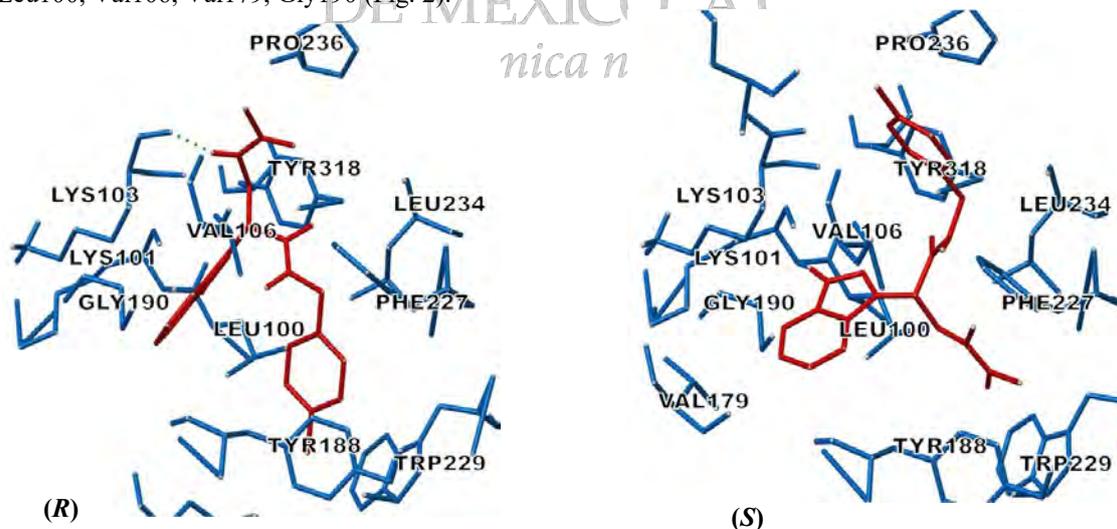
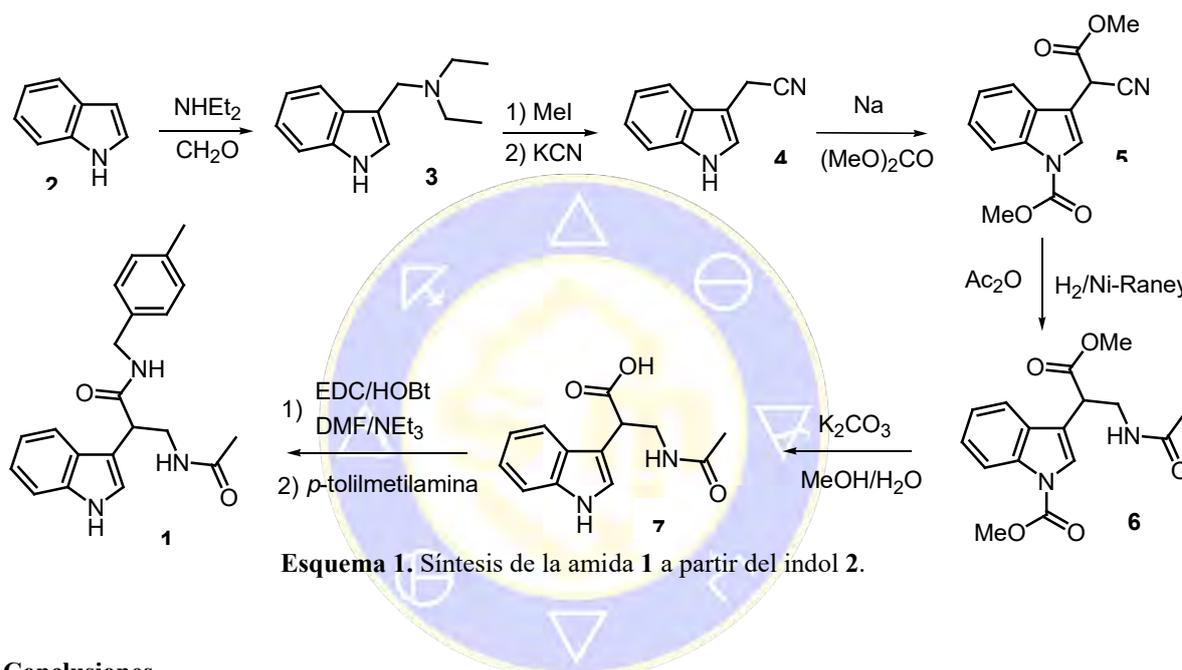


Fig. 2. Conformación docking e interacciones de los enantiómeros (*R*)-1 y (*S*)-1 con los residuos de aminoácido del sitio activo de la RT.

3. Síntesis de la amida **1**

La síntesis racémica de **1** se inició a partir del indol **2**. La primera etapa consistió en la reacción de formilación-alkilación del indol **2** con NHEt_2 y CH_2O (reacción de Manich) para dar el 3-(diethylaminometil)indol **3**, que por tratamiento con MeI seguido de KCN dio el 3-acetonitrilindol **4**. El tratamiento de **4** con Na y $(\text{MeO})_2\text{CO}$ condujo al β -ciano éster **5**. La hidrogenación catalítica de **5**, en presencia de Ni/Raney, redujo al grupo ciano a la correspondiente amina primaria, que por reacción con anhídrido acético, presente en el medio de reacción, dio el *N*-acil- β^2 -amidodiéster **6**. A continuación, el tratamiento de **6** con K_2CO_3 a reflujo de MeOH/ H_2O condujo al *N*-acil- β^2 -triptófano **7**, resultante de la hidrólisis selectiva del grupo éster y concomitante *N*-descarboalcoxilación. Finalmente, la amida **1** se obtuvo por condensación del *N*-acil- β^2 -triptófano **7** con la *p*-tolilmetilamina (Esquema 1).

**Conclusiones**

Los estudios *in silico* predijeron que los enantiómeros (*R*)-**1** y (*S*)-**1** se unen en la bolsa de unión a NNRTIs, ya que tienen energías de acoplamiento próximas al control positivo, la delaviridina. Los ligandos (*R*)-**1** y (*S*)-**1** no presentaron diferencias en cuanto a la energía de unión y las poses en el sitio de unión de la enzima resultaron tener similitudes, por lo que es razonable prever una baja enantioselectividad. Teniendo en cuenta los resultados de este estudio, se puede concluir que se añadieron estructuras novedosas en el campo de los NNRTIs como posibles agentes anti-VIH-1.

Referencias

1. Sarafianos, S.; Marchand B.; Himmel, D.; Parniak, M.; Hughes, S.; Arnold E. Structure and function of HIV-1 reverse transcriptase: molecular mechanisms of polymerization and inhibition. Review article, *Journal of Molecular Biology*, (2010) 3, 693-713.
2. Benítez González, T. (2017). *Síntesis y modelado farmacofórico basado en la estructura de la transcriptasa reversa del VIH tipo 1 de amidas derivadas del β^2 -triptófano*. (Tesis de Maestría). Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México.

Preparación y caracterización de una microemulsión con curcumina para administración transdérmica

Irene Carolina Luna Canales,¹ Adriana Ganem Rondero^{1*}¹Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAMluna.irene.c@gmail.com**Resumen**

La curcumina presenta características excepcionales por su actividad antiinflamatoria, antioxidante, antifúngica y anticancerígena, entre otras. Sin embargo, como principio activo exhibe una mínima solubilidad en agua, lo que ocasiona que sea difícilmente disuelta en soluciones fisiológicas y que presente una baja biodisponibilidad. Por tal motivo, se recurrió al uso de las microemulsiones, las cuales son sistemas submicrónicos, muy atractivos por su transparencia, fácil manufactura y gran estabilidad. La composición de estos sistemas se determinó variando las cantidades de fase oleosa, acuosa, surfactante y co-surfactante, a través de un diagrama pseudo-ternario. La proporción elegida en este estudio de cada uno de los excipientes fue la siguiente: ácido oleico-10%, agua-10%, Tween80-40% y Transcutol-40%, con la cual fue posible incorporar 60mg de CUR/mL de formulación.

Introducción

La curcumina (CUR) es el componente principal del tubérculo de cúrcuma (*Curcuma longa*; de la familia-Zingiberaceae), la cual presenta una gran actividad farmacológica. Entre los múltiples beneficios de la CUR a la salud humana por su uso como principio activo, se encuentra el tratamiento de afecciones en la piel como: vitiligo, psoriasis e inclusive cáncer [1-2]. Sin embargo, la CUR también se caracteriza por su baja solubilidad en agua, lo que provoca que presente una pobre biodisponibilidad; aunado a ello también muestra una gran susceptibilidad a la oxidación por el efecto del pH y la luz [1]. Por lo tanto, se han propuesto distintas opciones para la administración de CUR en sistemas acuosos, entre ellas sistemas submicrónicos, como nanopartículas, liposomas y microemulsiones [2]. Siendo éstas últimas, la opción que se ha elegido en este trabajo como vehículo para la administración de CUR en piel, esperando que promueva su penetración y que provea un tratamiento eficaz, no invasivo, con dosis mínimas y sin efectos secundarios.

Así pues, una microemulsión (ME) es una solución nanoestructurada, de una sola fase y ópticamente isotrópica, compuesta por una mezcla de surfactante, cosurfactante, aceite y agua; teniendo como principales ventajas: la formación espontánea, fácil preparación, baja viscosidad, ser ópticamente transparentes y termodinámicamente estables [1], es decir, que cuando el sistema alcanza su estado de menor energía o de equilibrio químico, éste se mantendrá indefinidamente a menos que el sistema sea modificado. Por otro lado, las microemulsiones han mostrado ser vehículos que promueven la penetración/absorción de principios activos hacia y a través de la piel, esto debido a sus componentes, que pueden actuar como promotores de permeación, al tamaño de glóbulo y a la flexibilidad de la interfase [2-3].

Objetivo

Formular y caracterizar una microemulsión conteniendo curcumina, para su administración vía transdérmica, con la intención de aprovechar sus propiedades farmacológicas para el tratamiento de distintas afecciones de la piel.

Materiales y Métodos

La curcumina fue adquirida en Sigma-Aldrich (EUA), Transcutol® (Gattefossé, Francia), Tween® 80 (HYCEL, México), ácido oléico (Sigma,Aldrich, EUA). Todos los disolventes con excepción del

Transcutol® fueron grado reactivo. El software ProSim se utilizó para generar los diagramas ternarios de fase.

Pruebas cualitativas de solubilidad del principio activo en distintos excipientes

Se determinó de manera cualitativa la solubilidad de la CUR en distintos aceites esenciales y ácidos grasos, surfactantes y co-surfactantes, propicios para uso farmacéutico, con el fin de elegir los componentes de la microemulsión.

Construcción de los diagramas de fase pseudo-ternarios

Para conocer la proporción de cada uno de los componentes (fase oleosa, fase acuosa, surfactante y co-surfactante), se construyó un diagrama pseudo-ternario usando el método de valoración. Primeramente, se pesó una cantidad de surfactante/cosurfactante (S/CoS) en relación 1:1 y se mezcló con una cantidad de ácido graso (AcG), variando las proporciones de 5:95 a 95:5. Cada una de estas proporciones constituyó el peso total del sistema, que en este caso fue de 1g.

Posteriormente, se adicionó agua destilada gota a gota a cada una de las mezclas entre AcG y S/CoS, registrando los cambios físicos observados en el sistema, i.e., transparencia o turbidez, concluyendo la valoración con la aparición de turbidez. Durante este proceso, la mezcla se mantenía en agitación por 30min y si era necesario (sistema transparente), se adicionaba más agua. La obtención de un sistema fluido transparente, indicaba que se había obtenido una ME, mientras que, si el sistema era lechoso, se consideraba una emulsión convencional. Cabe resaltar que la adición de agua destilada al sistema involucra un nuevo total entre los componentes de la mezcla, calculándose a partir de la diferencia de peso entre el recipiente con la mezcla AcG y S/CoS y el peso después de la adición de agua. El volumen de agua necesario para pasar de un sistema transparente o translúcido a uno lechoso, corresponde a un punto en el diagrama ternario y señala la transición entre una ME y una emulsión.

Preparación de las microemulsiones con curcumina

Al obtenerse el diagrama pseudo-ternario (Figura 1), se eligió un punto dentro de la zona sombreada y se le denominó ME1. La proporción de los componentes fue: ácido oleico-10%, agua-10%, Tween® 80-40% y Transcutol®-40%. Después se pesaron cantidades crecientes de CUR en una microbalanza (Mettler, Zúrich) y se adicionaron a la formulación, buscando saturarla. Las muestras se sonicaron en un baño ultrasónico (Cole-Parmer, EUA) por 24min y se centrifugaron por 30min a 12,000rpm (centrífuga Hettich, Alemania).

Medición del tamaño de glóbulo “La química nos une”

El tamaño de glóbulo y el índice de polidispersión de las muestras se midieron a 25°C mediante dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés), utilizando un Z-Sizer Nano ZS90 (Reino Unido).

Medición de la viscosidad

La viscosidad de las muestras se midió a 25°C en un viscosímetro CAP 2000 de Brookfield (EUA), utilizando la aguja No. 2 a 50 rpm. Cada muestra se midió por triplicado.

Estudio de estabilidad física

La estabilidad física de la ME1 se puso a prueba a partir de la centrifugación del sistema a 12,000 rpm por 30min (centrífuga EBA 12 Hettich) para su inspección en la separación de fases, cambio en el aspecto o en la homogeneidad del sistema. Además de resguardarse por 3 meses a 25 °C, sin observar ningún cambio en su apariencia.

Resultados y discusión

Las estructuras más conocidas de las ME se basan en microgotas esféricas de tamaño uniforme de una de

las fases en el seno de la otra, es decir, estos sistemas presentan microdominios dado el componente en mayor proporción. Estas estructuras pueden ser de 3 tipos: O/W cuando el sistema dispersante es agua, W/O cuando el medio dispersante es aceite y bicontinuas que se forman cuando la cantidad de agua y aceite son similares.

Así pues, debido a la complejidad de estos sistemas, los resultados obtenidos a partir de una sola técnica no son suficientes para caracterizar de un modo inequívoco un sistema microemulsionado. Por ello es necesario utilizar más de una de ellas; entre las más destacables se encuentran: diagrama de fases, técnicas de difusión de luz y viscosidad, que se ocuparon para el presente trabajo y con las cuales se define al sistema. [3]

De manera que se construyó un diagrama pseudo-ternario, utilizando la metodología descrita y obteniendo la Figura 1. Como se observa, el diagrama está delimitado por una trayectoria; dicha región sombreada permite obtener mediante observación directa, los límites de las zonas monofásicas en mezclas de composición definida. Una ME estable se forma cuando el contenido de S/CoS es mayor al 35%, como se nota la Figura 1. Con esta información, se eligió un sistema dentro de esta región, denominado ME1 para que fungiera como vehículo de CUR. Siendo este sistema transparente, muy fluido y ligeramente oleoso al tacto. Posteriormente, se caracterizó midiendo las propiedades físicas según las técnicas descritas con anterioridad.

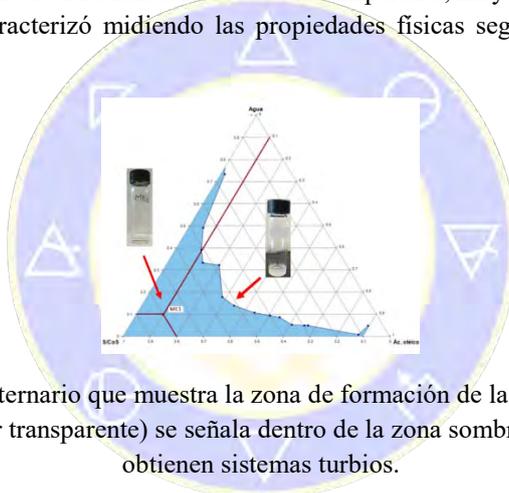


Figura 1. Diagrama pseudo-ternario que muestra la zona de formación de las microemulsiones; el sistema ME1 (caracterizado por ser transparente) se señala dentro de la zona sombreada. Fuera de esta zona, se obtienen sistemas turbios.

En cuanto a la viscosidad del sistema, este es muy fluido, teniendo una viscosidad menor a la del Tween® 80 (350-480cP a 25°C), lo que le permitiría una fácil penetración en los intersticios de la piel. Además, el índice de refracción (1.4445), cercano al del ácido oleico (1.45442) y el Polisorbato (1.4705), indica que el sistema es homogéneo y al ser más pequeño, apunta a que la opacidad del medio es mínima.

A pesar de que se tiene un sistema transparente (indicativo de la presencia de una microemulsión), al medir el tamaño de glóbulo, este presenta un único pico con valores muy grandes entre 4000-5000nm, asumiendo que la ME obtenida es de tipo bicontinua, ya que la proporción entre el ácido oleico (fase oleosa) y el agua es muy cercana. En este tipo de ME, las interfases fluctúan de manera dinámica, ya que estas se interconectan por canales, estabilizados por la presencia del surfactante [3]. No obstante, el análisis por DLS muestra que la ME1 presenta valores de índice de polidispersión ~0.4, lo que indica que el sistema es monodisperso, con una distribución de tamaño estrecha.

El hecho de obtener una ME bicontinua permite que la cantidad de principio activo incorporado sea mayor, en comparación con otros sistemas similares. Tal es el caso del sistema descrito por Bergonzi et al. [1], constituido por vitamina E, Tween® 20 y etanol, quienes reportan 14.57mg/mL de CUR[1], o por Lin et al. [4] con 4.1 mg/mL, para microemulsiones formadas por lecitina, Tween 80 y oleato de etilo. Posteriormente, Lin et al. [5], sustituyen el oleato de etilo por aceite de soya, incrementando el contenido de CUR a 5.2 mg/mL. Estas cantidades resultan ser mucho menores a la que se determinó con la ME1, para la cual se encontró que puede contener 60 mg de curcumina/mL, sin que se haya alcanzado aún el punto de saturación, puesto que no se manifiesta ningún precipitado después de los procesos de sonicación y

centrifugación a los que fue sometida. Hay que tener en cuenta que la presencia de Transcutol, empleado como cosurfactante incrementa la fluidez de la interfase y actúa como un co-solvente, lo que contribuye a incrementar la solubilidad de la CUR en el sistema.

Finalmente, el sistema ME1 permaneció físicamente estable por 50 días, conservando su transparencia, sin que se observara la precipitación del principio activo, la separación de fases o el cambio en su aspecto.

Conclusiones

Se formuló un sistema microemulsionado con una buena estabilidad física, conteniendo curcumina. A partir de las pruebas fisicoquímicas realizadas al sistema ME1, se concluye que la elección de los componentes es la ideal ya que se pudieron incorporar 60 mg de CUR por cada mL de formulación, indicando ser un excelente vehículo, para la administración de CUR en piel intacta, así como para el tratamiento de afecciones en la piel. No obstante, es necesario realizar otras evaluaciones, como pruebas de permeación a través de piel *in vitro* y ensayos de su capacidad antioxidante en relación al activo en forma libre.

Bibliografía

- [1] Bergonzi, M., Hamdouch, R., Mazzacova, F., Isacchi B., & Bilia, A. (2014). Optimization, characterization and in vitro evaluation of curcumin microemulsions. *LWT - Food Science and Technology*, No. 59, 148-155.
- [2] Sintov, A. (2015). Transdermal delivery of curcumin via microemulsion. *International Journal of Pharmaceutics*, 481, 97-103.
- [3] Kevin Ita (2017). Progress in the use of microemulsions for transdermal and dermal drug delivery, *Pharmaceutical Development and Technology*, 22:4, 467-475.
- [4] Lin Ch.-Ch., Lin H.-Y., Chen H.-Ch., Yu M.-W., Lee M.-H. (2009). Stability and characterisation of phospholipid-based curcumin-encapsulated microemulsions, *Food Chemistry* 116, 923-928.
- [5] Lin Ch.-Ch., Lin H.-Y., Chi M.-H., Shen Ch.-M., Chen H.-W. Yang W.-J., Lee M.-H. (2014) Preparation of curcumin microemulsions with food-grade soybean oil/lecithin and their cytotoxicity on the HepG2 cell line, *Food Chemistry* 154, 282-290.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Efecto comparativo de tres detergentes aniónicos comerciales contra *E. coli*

Citlalli Guadalupe Gomez-Villa¹, Jessica Berenice Navarro-Rodriguez¹, Frida Santos-Lebroc¹, Ubaldo Siles-Segura¹ Yissel Tablada¹

¹Universidad del Valle de México Campus Toluca, Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT).
Laboratorio de Microbiología citlaasm15@gmail.com

Resumen

El objetivo fue comparar el efecto anti-bacterial de tres detergentes aniónicos comerciales contra *E. coli*. Se llevó a cabo una dilución del detergente más inóculo de *E. coli*, se determinó la CMI cualitativamente y la masa microbiana en un espectrofotómetro mediante una absorbancia de 540 nm. Se tuvo una menor masa microbiana en la marca A comparado con la marca B y C, la CMI fue en la marca A con una concentración de 0.25 mg/ml mientras que las marcas B y C se presentó a la concentración 0.5 mg/ml. Se concluye que el mejor detergente fue aquel que presento solamente tensoactivos en la marca A y en segundo lugar la marca C con tenso activos más etanol y el menos eficaz fue la marca C tenso activos más gente anti-bacterial.

Introducción

Las enfermedades estomacales son un problema común en el hogar ya que muchos detergentes dicen ser agentes desinfectantes, por su carácter tensoactivos. Los desinfectantes, son sustancias químicas que tienen como fin disminuir o eliminar el número de microorganismos que se encuentran en áreas que pueden entrar en contacto con los alimentos ¹, su principal propiedad de tensoactivos es que los detergentes contienen una porción hidrofóbica (cadena lipófila) y una porción hidrófila (grupo polar), lo cual les permite formar micelas en solución acuosa, así como formar capas que cubren y solubilizan moléculas hidrófobas, ya que provocan una gran disrupción de membranas con efectos de lisis, son activos sobre todo a pH ácido, preferentemente sobre bacterias Gram-positivas, pero poco sobre Gram-negativas, ya que quedan más protegidas por la barrera del lipopolisacárido de la membrana externa². Cuando los detergentes aniónicos se combinan con ácidos, se logran desinfectantes muy potentes y de rápida actuación. Los detergentes prometen eliminar bacterias que causan infecciones comunes, estas comienzan cuando tocamos nuestras caras con manos que contienen gérmenes o cuando comemos alimentos que recogieron gérmenes tales como la *E. coli* que causa enfermedades estomacales, ya que se encuentra en carne cruda mal cocida, verduras mal lavadas, agua contaminada y superficies³, donde muchos detergentes desinfectantes con carácter tensoactivos dicen eliminarla. Con base a lo anterior el objetivo de este trabajo fue comparar el efecto antibacterial de tres detergentes aniónicos comerciales contra *E. coli*.

Exposición

Se sabe que, en los hogares, hay suficientes gérmenes patógenos como para causar enfermedades, generalmente ingresan a través de la boca, la nariz, las manos y en algunos casos por los ojos³. Las infecciones más comunes comienzan cuando tocamos nuestras caras con manos que contienen gérmenes o cuando comemos alimentos que recogieron gérmenes. Una de las principales causas es la *E. coli*, ya que, es una bacteria indicadora de falta de higiene que se encuentra en el intestino de los mamíferos. Además, existe una gran diversidad de detergentes aniónicos comerciales para trastes donde se dice que pueden tener un efecto antibacteriano frente a *E. coli*, considerando que su eficacia va depender de los ingredientes y su concentración. Por tanto, se pretende comparar el efecto antibacteriano frente a *E. coli* de detergentes comerciales.

Materiales y método

A través de una encuesta en los principales centros de autoservicios en Metepec, Estado de México; se escogieron aquellas marcas de detergentes para el hogar más desplazados en los diferentes puntos de venta más importantes. Se seleccionaron tres detergentes A (tensoactivos), B (tensoactivos + un agente

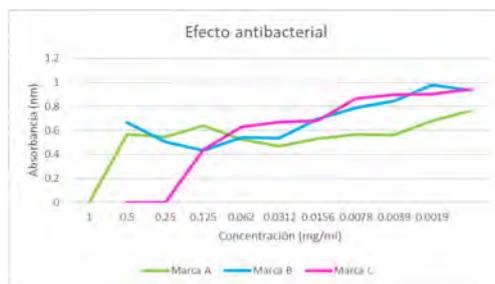
antibacterial) y C (tensoactivos y etanol). Se preparó el inóculo con solución salina estéril más *E. coli* con base al 0.5 del tubo de la escala de McFarland equivalente a una suspensión bacteriana de 1.5×10^8 UFC/ml. El valor de la CMI fue determinado utilizando la técnica de dilución en tubo, preparando 11 tubos para cada detergente con una cantidad de 2mL de caldo Muller-Hinton, añadiendo 0.4mL de detergente concentrado de las tres diferentes marcas, realizando diluciones más un tubo de control. Se adiciono 100 µl del inóculo preparado de *E. coli* a cada tubo menos al tubo control posteriormente se incubo por 48hrs a 35°C. La primera dilución donde no hubo crecimiento, ni sedimentación o turbidez fue registrada de manera cualitativa como la CMI. Por último, después de incubar se leyó en el espectrofotómetro a una absorbancia de 540nm para determinar la masa microbiana.

Resultados y Discusión

La eficacia de los detergentes evaluados se presenta en el Cuadro y Gráfica 1, en la cual se muestra la masa microbiana de *E. coli* de las diluciones de cada detergente. Los resultados muestran que el detergente marca C presento una mayor susceptibilidad para *E. coli* a una mayor concentración (1 y 0.5 mg/ml) y conforme disminuyo la concentración se presentó la mayor masa microbiana; sin embargo la marca A reflejo un comportamiento de menor a mayor masa microbiana conforme disminuía la concentración del detergente obteniéndose la menor masa microbiana a la concentración 0.062 mg/ml y al final fue el que obtuvo menor masa microbiana de las tres marcas. Así mismo, la marca B casi siempre mantuvo una mayor masa microbiana en todas las concentraciones comparado con las marcas A y C. En las figuras 1, 2 y 3 se presenta la relación a la CMI que se presentó en el tubo 3 a una concentración de 0.25 mg/ml para la marca A y en el tubo 2 a una concentración de 0.5 mg/ml para las marcas B y C.

Cuadro 1. Masa microbiana de *E. coli* utilizando tres marcas de detergentes comerciales para trastes

Absorbancia 540 nm			
	Marca A	Marca B	Marca C
Ingrediente activo	Tensoactivos	Tensoactivos + agente antibacterial	Tensoactivos + etanol
Concentración (mg/ml)			
1	0.568	0.664	0.000
0.5	0.544	0.505	0.000
0.25	0.641	0.430	0.440
0.125	0.527	0.540	0.630
0.062	0.467	0.536	0.668
0.0312	0.530	0.694	0.680
0.0156	0.564	0.786	0.865
0.0078	0.560	0.847	0.899
0.0039	0.680	0.978	0.902
0.0019	0.765	0.935	0.945



Grafica 1. Efecto de la masa microbiana de *E. coli* en tres marcas comerciales de detergentes para trastes

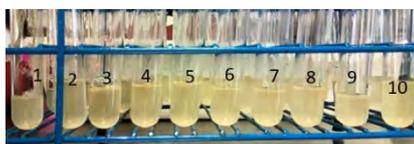


Figura 1. Determinación cualitativa del CMI de la Marca A

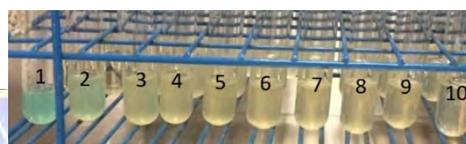


Figura 1. Determinación cualitativa del CMI la Marca B



Figura 1. Determinación cualitativa del CMI de la Marca C

Los desinfectantes se clasifican de acuerdo con el agente y espectros de acción en los siguientes grupos: Los que actúan sobre los aminoácidos, nucleótidos y ácidos grasos como Ácidos y Alcalis, Compuestos de cloro, compuestos de amonio cuaternario y yodóforos; los que dañan la integridad estructural de la membrana como los solventes orgánicos (fenoles y alcoholes) y desinfectantes tensoactivos (detergentes)⁴. Los tensoactivos son agentes con baja tensión superficial, que aumentan la permeabilidad de la membrana celular y facilitan de este modo que el agua penetre al interior de la bacteria hasta que esta estalla⁵. Por tanto, a esta última referencia coincide que la mejor marca fue la A (tensoactivos). Con base a la CMI, concentración más baja que inhibe crecimiento del microorganismo, se consideró una evaluación cualitativa y la cual indica que se inhibe el crecimiento de *E. coli*, presentando a la marca A con una actividad bacteriostática alta mientras que altas concentraciones la marca C presento una actividad bactericida, ya que, hubo un crecimiento nulo quizás atribuible a un efecto aditivo del tensoactivos mas etanol. La base de un lavatrastes son los tensoactivos, principalmente los que determinan la efectividad de lavado; sin embargo contienen otros ingredientes como, agente secuestrante, colorantes, perfumes entre otros. E ingrediente que determina el efecto antibacterial son el triclosán o el cloroxilenol⁵. Sin embargo, las diferentes marcas comerciales, agregan ingredientes adicionales para mejorar la calidad de su producto.

Realizando un análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95%, se estimó la posible diferencia entre las concentraciones de detergente y las marcas de referencia de los detergentes, el cual se muestra en el cuadro 2. El resultado rechaza la hipótesis de una diferencia entre las marcas de referencia, pero si existe una diferencia significativa en cuanto a concentraciones de los detergentes.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Concentración	0.888562667	9	0.098729185	2.811083715	0.029621152	2.456281149
Detergente	0.065374867	2	0.032687433	0.930698571	0.412443427	3.554557146
Error	0.632185133	18	0.035121396			
Total	1.586122667	29				

Cuadro 2. Análisis de varianza entre muestras

Por lo tanto, las muestras a nivel marca son iguales actúan de la misma manera, pero en cuanto a la concentración existe diferencias significativas ($p=0.02$) demostrando así que el detergente sin diluir tiene un efecto anti-bacterial alto por lo que es capaz de eliminar mayor masa microbiana.

Conclusiones. Se determinó que *E.coli* tiene mayor susceptibilidad a detergente que contiene únicamente tensoactivos en sus ingredientes que fue la marca A, las marcas B y C que contenían otros ingredientes mostraron que a mayor concentración más efecto antibacterial. A nivel estadístico las 3 marcas actúan de la misma manera, pero las 3 marcas actúan diferente debido a la concentración de la misma.

Referencias

1. Chavarriaga. (2007). Evaluación de la efectividad de los desinfectantes divosan forte y MH en la desinfección de equipos y áreas de trabajos en una empresa procesada de helados. Sitio web: <http://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis280.pdf>
2. Juan Manuel Sánchez Guijo. (2011). Detergentes. 2017, de Productos de limpieza Sitio web: <https://www.pro.limpieza.edu.mx>
3. Johana Ferriz, Susan Morte, et. al.. (2000). Fisiología Microbiana. Argentina, Patagonia: Porrúa
4. Brenda N. Hernández-González, Mónica I. Sánchez-Barreto, José J. O. Ortiz-Murillo, Ma. Fernanda Ballesteros-Rivas, Yissel Tablada-Aguilar. 2013. Eficacia bacteriostática de cuatro desinfectantes comerciales utilizados en los hogares mexicanos. Memorias del Congreso Nacional de Química. Guanajuato, Guanajuato.
5. J.A. Troya-Chavarriaga. 2007. Evaluación de la efectividad de los desinfectantes DIVOSAN FORTE y MH en la desinfección de equipos y áreas de trabajo en una empresa procesadora de helados. Trabajo de grado. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Microbiología Industrial. Bogotá, Colombia.

Uso de jengibre, moringa y col como alternativa para el tratamiento desinflamatorio para pacientes con esclerosis múltiple, artritis reumatoide e inflamaciones dérmicas.

Alejandra Cortes Miranda¹ Jocelin Hernandez Osorio¹ Virginia Molina Becerra¹ Hiosahandy Molina Cervantes¹ Karina Siles Vargas¹ Deysi Amado Piña²

¹Universidades Del Valle De México Campus Toluca. Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT)

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM

alecortesm13@hotmail.com

Resumen

Se realizó un gel a base de jengibre, moringa y col como alternativa para el tratamiento desinflamatorio en pacientes con Esclerosis múltiple, Artritis e Inflamaciones dérmicas. Se dispuso agua hasta su ebullición se añadieron respectivamente porciones de semillas de moringa, col y jengibre, se filtró para trabajar con la fase acuosa, se agregó carbopol, propilenglicol y trietanolamina, se agitó hasta obtener una consistencia de gel. Se realizaron pruebas de pH inocuidad y estabilidad. Así mismo se realizó un estudio con 30 personas las cuales presentaron mejoría después del tercer día. El gel es no tóxico con absorción percutánea efectiva, tiene un pH de 5, con una durabilidad de aproximadamente 6 meses a 25°C.

Introducción

La esclerosis múltiple es una enfermedad del sistema nervioso que afecta al cerebro y la médula espinal, lesiona la vaina de mielina, que es el material que rodea y protege las células nerviosas, la lesión hace más lentos o bloquea los mensajes entre el cerebro y el cuerpo, conduciendo a los síntomas de la esclerosis múltiple. Los cuales pueden ser: alteraciones de la vista, debilidad muscular, problemas con la coordinación y el equilibrio, sensaciones como entumecimiento, picazón o pinchazos y problemas con el pensamiento y la memoria (MedlinePlus, 2018). El jengibre *Zingiber officinale* es una planta herbácea muy reconocida por sus propiedades medicinales. El principio activo que se extrae del jengibre son los gingeroles que son los que ayudan a las propiedades del jengibre tales como: enfermedades cardiovasculares, reduce el descenso de los niveles de colesterol, ayuda a prevenir o a controlar náuseas y migrañas; pero lo más importante es que es un excelente antiinflamatorio, aquí los gingeroles son beneficiosos para reducir el dolor en personas que padecen artritis o esclerosis (Carballo, J. 2016). La col lombarda *Brassica oleracea var. capitata frubram* es una planta comestible que pertenece a la familia de las Brassicaceas. Es rica en vitaminas A, B, C, E, y K, así como oligoelementos como K, Ca, Fe y Mg. Debido a sus propiedades la col es un reconocido anticancerígeno, tiene propiedades antiulcerosas, es muy útil en personas que padecen diabetes, es apropiada para pequeñas infecciones gastrointestinales. Los principios activos que se pueden extraer de la col son: flavonoides y antocianósidos (Ronquillo, J. O. 2010). La semillas de moringa *Moringa oleifera*, tienen diversas propiedades entre las que destacan las propiedades antiinflamatorias naturales, logra detener las inflamaciones óseas, reduciendo los fuertes dolores que esta producen (Erickson A. 2017). El objetivo del estudio fue diseñar un gel hecho a base de jengibre, moringa y col como alternativa para el tratamiento desinflamatorio en pacientes con esclerosis múltiple, artritis e inflamaciones dérmicas.

Exposición

La Artritis Reumatoide es una enfermedad que afecta las articulaciones, causa dolor, inflamación y rigidez y en México, más de 1 millón de personas la padece por otro lado el presidente de la Asociación De Investigación de la Industria Farmacéutica Mexicana, la esclerosis múltiple afecta más a mujeres que a hombres entre los 20 y 40 años de edad, presentándose en 17 de cada 100 mil habitantes, pero de los cuales solo el 40% cuenta con una seguridad social. La esclerosis es una enfermedad crónica del sistema nervioso central, caracterizado por la presencia de áreas de discreta desmielinización y lesión axonal, asociadas con actividad inflamatoria. La mayoría de los medicamentos utilizados en ambas enfermedades son de origen

sintético por lo que los pacientes tienen alteraciones en su calidad de vida a medianos y largos plazos por lo que se busca una alternativa natural y de precio accesible para esta población.

Materiales y Método

Hervir agua hasta su ebullición, añadir una porción de semillas de moringa, col y jengibre previamente cortados para una mejor incorporación, alrededor de 5 minutos, posteriormente se procede a filtrar para trabajar con la fase acuosa de esta preparación, se agrega carbopol a la mezcla y se agita continuamente hasta disolución completa a continuación, añadir propilenglicol y continuar agitando, finalmente se añade de trietanolamina, se agita hasta que los grumos desaparecen y hasta obtener una consistencia viscosa característica de un gel. Se realizaron pruebas pH e inocuidad inicial después de 6 meses; la inocuidad se evaluó en Agar Sangre, Agar chocolate y Agar Sabouraud para posteriormente realizar una aplicación a un grupo de 30 personas cada 8 horas por 9 días, las cuales fueron 23 con inflamación dérmica y 7 con enfermedad crónica para la evaluación del gel.

Resultados y Discusión

Se presentan a continuación en la figura 1 la prueba de inocuidad presento ausencia de crecimiento y en el cuadro 1 la evaluación de pacientes con enfermedad crónica (Esclerosis y Artritis) e inflamaciones dérmicas tuvo una tendencia de mayor respuesta en los pacientes con inflamaciones dérmicas. El pH obtenido para este gel fue de 5.0.



Figura 1. Inocuidad del gel

Cuadro 1. Reporte de mejoría de pacientes con el tratamiento del gel

Tipo de enfermedad	Número de pacientes	Porcentaje de mejoría	Observaciones
Enfermedades crónicas (artritis y esclerosis múltiple)	7	24%	Presentó mayor movilidad en los dedos de las manos sin embargo el porcentaje de mejoría no pudo ser mayor del 50% ya que estas enfermedades no se pueden curar solo tratar.
Inflamaciones dérmicas	23	76%	Presentó mejoría al disminuir la inflamación, lo que provocó el aumento de movilidad en las articulaciones (mayoría en rodillas).

El gel obtenido demuestra ser rentable, inocuo y estable a temperatura ambiente, como se estipula en la NOM-073-SSA1-2005. Siendo este no tóxico con absorción percutánea efectiva. No causa efectos adversos en la piel debido a la influencia de pH 5, ya que, este pH se encuentra en el rango de 5 a 6 s coincide con Torres et al (2015) para productos comerciales como cremas, pomadas, geles y pastas, presentando propiedades desinflamatorias en pacientes con esclerosis múltiple artritis e inflamaciones dérmicas. Tiene una durabilidad de aproximadamente 6 meses a 25°C. Los pacientes con inflamaciones dérmicas presentaron una desinflamación de hasta el 76% aumentando el movimiento y la facilidad de realizar sus

actividades cotidianas. En el caso de los pacientes con esclerosis múltiple y artritis reumatoide la inflamación disminuyó en un 24% ya que este solo facilita la movilidad no elimina por completo la inflamación. Esto muestra que la mejoría se debe a que el principio activo de jengibre como los gingeroles tiene una capacidad desinflamatoria, de la col, los flavonoides y de moringa se encuentra principalmente la vitamina D, que ayuda a la desinflamación. Esto cambios se observaron aproximadamente después del tercer día esto es sustentado por Djabayan (2017), en donde expone que su gel natural presento en sus pacientes mejoría desde el segundo día, teniendo un momento clímax en el tercer día, lo cual coincide con los datos de este estudio.

Conclusión:

La formulación de “Jengicol” que se diseñó en este estudio permitió la obtención de una alternativa desinflamatoria para los pacientes con esclerosis, artritis e inflamaciones dérmicas. Se demostró que este gel es inocuo mediante pruebas bacteriológicas, de fácil absorción debido a su pH de 5 así mismo podemos decir que este producto es estable.

Referencia:

Carballo, J. (2016). El jengibre y sus propiedades para la salud, de VIX. Sitio web: <http://www.imujer.com/salud/4125/el-jengibre-y-sus-beneficios-para-la-salud> (Accesado: 2016/09/07)

Fernández, V. (2017). Esclerosis múltiple. Concepto. Etiopatogenia. Fisiopatología. Manifestaciones clínicas. Investigaciones paraclínicas. Diagnóstico. Historia natural. Sciencedirect.com. Retrieved 2 February 2017, from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0211344907754632> (Accesado: 2018/05/10 05:05p.m)

MedlinePlus. (2018). Esclerosis múltiple, de Biblioteca Nacional de Medicina de los EE.UU. Sitio web: <https://medlineplus.gov/spanish/ency/article/000737.htm> (Accesado: 2018/05/11 05:06 p.m.)

Ronquillo, J. O., (2010). Botánica médica. Barcelona: Librería de Ignacio Oliveres

Erickson A., Cannella A., Mikuls T., (2017) Clinical features of rheumatoid arthritis. In: Firestein GS, Budd RC, Gabriel SE, McInnes IB, O'Dell JR, eds. Kelley and Firestein's Textbook of Rheumatology. 10th ed.

Alede, T. (2015). pH en la crema. Sitio web: <https://quimicageneralylaboratorio.wordpress.com/2015/11/27/ph-en-la-crema-para-piel/> (Accesado: 2018/05/30 08:08a.m).

Djabayan, A. (2017). Eficacia de gel, de Acta bioclinica. Sitio web: <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/actabioclinica/article/viewFile/8084/8026> (Accesado: 2018/05/30 08:18 a.m).

Propiedades antibacteriales de cuatro aceites esenciales en *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*.

Mónica A. Balderas Orozco¹, Naira Yudith Arreola Bucio ¹, Daniela García Arteaga ¹, Daniela Reyna Alanis ¹, Diana Laura Silva Rosales ¹, Yissel Tablada Aguilar ¹, Cynthia Enríquez ^{1,2}

¹Universidad del Valle de México UVM, Campus Toluca. Químico Farmacéutico Biotecnólogo (QFBT)

²Facultad de Química de la Universidad Autónoma del estado de México (UAEMEX)

monny.balderas28@gmail.com

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue conocer las propiedades antimicrobianas de cuatro aceites esenciales (clavo, limón, lavanda y menta) en *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*. Se llevó a cabo la determinación de la actividad antimicrobiana por el método de Kirby-Bauer. Se mostraron inhibiciones del aceite esencial de limón y clavo para *S. aureus*, para *E. coli* fue inhibida por los cuatro aceites esenciales y para *P. aeruginosa* fueron efectivos los aceites de limón, clavo y lavanda. Por tanto, se concluye que los aceites esenciales de limón y clavo presentaron una mayor propiedad antibacteriana, ya que, inhibieron a las tres especies bacterianas utilizadas en la prueba.

Introducción

En la actualidad la población se encuentra explorando recursos y productos de origen natural para mejorar la salud, regresando a remedios o recetas caseras de antaño. Bruneton (2010), reporta que gracias a los avances tecnológicos que el hombre ha ido desarrollando, en los últimos años, se ha encontrado con la aparición de agentes patógenos resistentes a los medicamentos por lo cual llamó la atención los aceites esenciales por sus posibles propiedades antimicrobianas. Debido a la gran diversidad biológica y estructural de sus componentes, se cree que constituyen una fuente única y renovable para el descubrimiento de nuevos antimicrobianos muy necesarios (Suhr y Nielsen, 2003). Este hecho significa la importancia del potencial antimicrobiano entre diversos bioactivos que pudieran presentar los aceites esenciales. Así mismo, en muchos aceites esenciales derivados de plantas se han encontrado un total de aproximadamente 500 metabolitos con propiedades antimicrobianas, que incluyen terpenos (monoterpenos y sesquiterpenos), terpenoides (isoprenoides) y compuestos alifáticos y aromáticos como aldehídos y fenoles (Freires et al, 2015). Los aceites esenciales han demostrado que tienen una actividad antimicrobiana considerablemente importante para el ser humano, pues se sabe que además de actuar contra algunos microorganismos, también se utilizan para el alivio de los síntomas en condiciones alérgicas y reumáticas, que muestran actividades antienvjecimiento, revitalizantes y antiinflamatorias (Wallacw, 2004). Por tanto y de acuerdo con lo anterior el objetivo de estudio fue conocer las propiedades antimicrobianas de cuatro aceites esenciales (clavo, limón, lavanda y menta) en *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*.

Exposición

Para asegurar la eficacia de algunos elementos naturales empleados se pretende comprobar la efectividad de cuatro aceites esenciales comerciales en las circunstancias que se presentan al público en el mercado. La investigación realizada se enfocará en emplear los aceites esenciales de clavo, limón, lavanda y menta para el control de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, además hay que considerar que la aplicación de aceites esenciales de plantas y especies se da en distintos campos tales como gastronomía, medicina y en la industria de alimentos es numerosa. Así mismo, de esta manera se evidencio la eficacia de estos productos naturales que podrían servir como una alternativa natural en el control de dichos microorganismos estudiados; que son frecuentes en el medio ambiente y algunos como comensales en el humano.

Materiales y métodos

Se prepararon los inóculos en tubos con solución salina estéril (SSE) para cada bacteria de *E. coli*, *S. aureus* y *P. aeruginosa* de acuerdo al 0.5 de la escala del tubo de McFarland que equivale a 1.5×10^8 UFC/ml. Se realizaron un total de 9 placas con medio de cultivo estéril Muller-Hinton, ya que, el bioensayo se hizo por triplicado y se esterilizaron los discos elaborados con papel filtro a 15 libras de presión a 121°C por 15 minutos y ya estériles los discos se impregnaron con los aceites esenciales (Clavo, Limón, Lavanda y Menta). Posteriormente, se inocularon las placas con un hisopo estéril en forma de césped por el método de Kirby-Bauer y se les colocaron los 4 discos por caja para posteriormente incubar por 24 horas a 37°C. Finalmente se midieron los halos de inhibición y se realizó un ANOVA con una comparación de medias usando una prueba de Tukey.

Resultados y discusiones

Los resultados para la determinación antimicrobiana de los cuatro aceites esenciales para las tres bacterias estudiadas se presenta en el Cuadro 1. Se obtuvo una mayor inhibición con el aceite esencial de clavo y los aceites esenciales que presentaron una menor inhibición con un comportamiento estadísticamente similar fueron limón, lavanda y menta. Así mismo, se tiene que la bacteria más susceptible fue *E. coli* posteriormente *S. aureus* y por último *P. aeruginosa* (Figuras 1, 2 y 3).

Cuadro No. 1 Halos de inhibición resultado del antibiograma a tres bacterias con cuatro aceites esenciales

ACEITES ESENCIALES	Inhibición (mm)	BACTERIAS	Inhibición (mm)
Clavo	12.4 a ¹	<i>Escherichia coli</i>	13.2a
Limón	6.8b	<i>Staphylococcus aureus</i>	6.6b
Lavanda	5.2b	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1.5c
Menta	4.1b		

¹Valores con letras iguales en cada columna no son diferentes entre sí (P>0.05, Tukey)



Figura 1. Antibiograma de cuatro aceites esenciales (Limón-1, Lavanda-2, Clavo-3 y Menta-4) con *E. coli*.



Figura 2. Antibiograma de cuatro aceites esenciales (Limón-1, Lavanda-2, Clavo-3 y Menta-4) con *S. aureus*



Figura 3. Antibiograma de cuatro aceites esenciales

(Limón-1, Lavanda-2, Clavo-3 y Menta-4) con *Pseudomonas aeruginosa*.

Pastrana et al (2017) reportan un efecto antimicrobiano del extracto de canela y clavo sobre *E. coli* y *S. aureus*, clasificándose como sensibles con un halo de inhibición entre 10 a 15 mm, respectivamente; así

mismo Mercado et al (2014) evaluó aceite esencial de mandarina en *P. aeruginosa* y *S. aureus* donde encontró una mayor susceptibilidad para *S. aureus* y mayor resistencia para *P. aeruginosa*; lo cual coinciden con los resultados obtenidos en este trabajo.

De acuerdo con los resultados obtenidos se tiene que la bacteria gram positiva *S. aureus* presento una susceptibilidad intermedia lo cual concuerda con lo que han reportado diversos autores que las bacterias Gram-positivas son más sensibles a los aceites esenciales que las Gram negativos (Burt, 2004; Chorianopoulos et al, 2004 y Marino et al, 2001), debido a la complejidad de su membrana externa, que le da a la superficie bacteriana un poderoso carácter hidrófilo, actuando como una barrera con respecto a la permeabilidad de la membrana celular (Burt, 2004; Holley y Patel, 2005). Los aceites esenciales pueden dañar directamente la membrana celular de las bacterias gram-positivas, causando la ruptura de la membrana celular, el bloqueo de los sistemas enzimáticos y la interrupción del intercambio iónico (Lang y Buchbauer, 2012). Aunque lo más contradictorio a los anteriores autores se tiene que en este trabajo la bacteria gram negativa *E. coli* fue la más susceptible.

Aunque hay muchos estudios sobre la actividad antibacteriana de aceites esenciales los resultados pudieran diferir, lo que se pudiera atribuir a la estructura química heterogénea de los aceites esenciales, las diferencias cualitativas y cuantitativas de sus compuestos, y las diversas condiciones de cultivo y recolección de las plantas. Por lo que se puede destacar que el eugenol es el compuesto activo correspondiente al clavo que pudo ser el causante de dicha susceptibilidad bacteriana.

Conclusión

El aceite esencial con mayor eficacia en la inhibición bacteriana fue el de clavo con respecto a los de limón, lavanda y menta. La bacteria más susceptible fue *E. coli* y la menos susceptible *Pseudomonas aeruginosa* mientras que *Staphylococcus aureus* presento valores intermedios.

Referencias.

- Bruneton, J. (2010). Farmacognosia. Fitoquímica. Plantas Medicinales. 2ª Ed. Zaragoza: Acribia S. A.
- Burt S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. Int. J. Food Microbiol. 94: 223-253.
- Chorianopoulos N, Kalpoutzakis E, Aligiannis N, Mitaku S, Nychas G-J, Haroutounian S. 2004. Essential oils of *Satureja*, *Origanum* and *Thymus* species: chemical composition and antibacterial activities against foodborne pathogens. J. Agric. Food Chem. 52: 8261-8267.
- Freires IA, Denny C, Benso B, de Alencar SM, Rosalen PL. 2015. Antibacterial activity of essential oils and their isolated constituents against cariogenic bacteria: a systematic review. Molecules 20: 7329-7358.
- Holley R, Patel D. 2005. Improvement in shelf-life and safety of perishable foods by plant essential oils and smoke antimicrobials. Food Microbiol. 22: 273-292.
- Lang G, Buchbauer G. 2012. A review on recent research results (2008–2010) on essential oils as antimicrobials and antifungals. A review. Flavour Fragr. J. 27: 13-39.
- Marino M, Bersani C, Comi G. 2001. Impedance measurements to study the antimicrobial activity of essential oils from Lamiaceae and Compositae. Int. J. Food Microbiol. 67: 187-195.
- Pedro E. Mercado Martínez, Luis A. Llenque Díaz, María V. Trujillo Laguna. 2014. Sensibilidad de *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus* a concentración de aceite de *Citrus reticulata* variedad Satsuma "mandarina". Ciencia y Tecnología, Año 10, Nº 2, 2014, 61-71
- Suhr KI, Nielsen PV. 2003. Antifungal activity of essential oils evaluated by two different application techniques against rye bread spoilage fungi. J. Appl. Microbiol. 94: 665-674.
- Wallace RJ. 2004. Antimicrobial properties of plant secondary metabolites. Proc. Nutr. Soc. 63: 621-629.
- Yenis Ibeth Pastrana-Puche, Alba Manuela Durango-Villadiego, Diofanor Acevedo-Correa. 2017. Efecto antimicrobiano del clavo y la canela sobre patógenos. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial Vol 15 No. 1 (56-65).

Síntesis de Análogos de GABA con Estructura de Triazol

Ma. Guadalupe Nava Ocampo, Mario Fernández Zertuche

Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Ave Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209. México.
mfz@uaem.mx, Maria.navaoca@uaem.edu.mx

Introducción

El GABA es el principal neurotransmisor inhibitorio del sistema nervioso central y su deficiencia puede causar severos trastornos de tipo neurológico como el mal de Huntington, Parkinson, epilepsia, ansiedad y otros. En este contexto, la epilepsia es uno de los trastornos neurológicos más frecuentes y crónicos que afectan a cincuenta millones de personas en el mundo, de los cuales el 80 % viven en países en desarrollo¹

No obstante, lo anterior, la administración del GABA por vía oral o intravenosa no es una terapia eficiente debido a su bajo grado de lipofilicidad, por lo tanto, su deficiente habilidad para cruzar la barrera hematoencefálica (BHE).² En consecuencia, la clínica requiere de análogos sintéticos del GABA con un mayor carácter lipofílico capaces de cruzar esta barrera e inhibir la GABA-aminotransferasa (GABA-T), la enzima que degrada el GABA.³

En el presente trabajo se realiza la síntesis de análogos de GABA modificados con sistemas heterocíclicos de triazol **6**. En nuestro grupo de investigación, hemos encontrado que cuando R = ciclopropilo, se obtiene un análogo que inhibe la enzima GABA-AT en un 40%. El objetivo de este trabajo es variar la naturaleza del grupo R para tratar de encontrar análogos con un mayor porcentaje de inhibición de la enzima GABA-AT. Dado que hemos observado que cuando estas estructuras de triazol con R= ciclopropilo presentan un porcentaje de inhibición sobre la enzima GABA-AT; el objetivo del presente trabajo es evaluar diferentes sustituyentes R y ver su efecto en la inhibición enzimática.

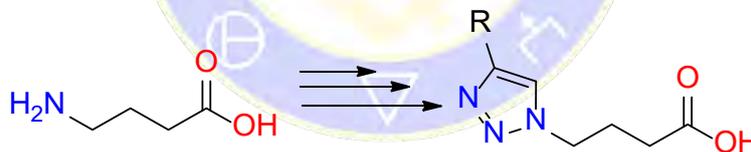
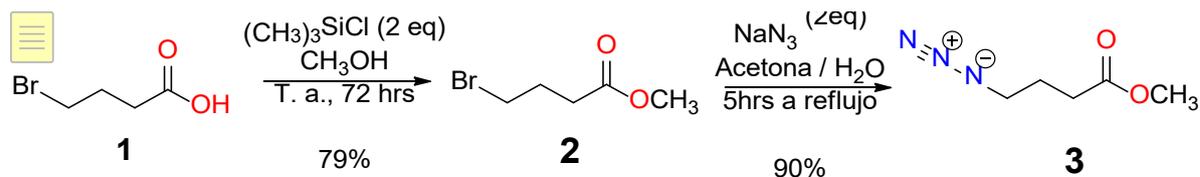


Figura 1. Modificación del GABA a Derivados de Triazol.

Resultados

Síntesis de los Análogos **6a**, **6b**

La síntesis de los análogos **6a** y **6b** propuestos en este proyecto se resume en el Esquema 1. En este Esquema el ácido 4-bromobutanoico **1**, es esterificado por la acción del $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (clorotrimetilsilano) en metanol para producir el éster **2** (79%). Una vez obtenido el éster **2**, se efectuó la reacción de sustitución con la azida de sodio para producir las azidas **3** (90%).



Esquema 1. Ruta de síntesis para la obtención de la azida **3**.

Una vez obtenida y caracterizada la azida **3** se llevó a cabo la reacción clave para ensamblar el anillo de triazol, la cual consiste en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de esta azida **3** con los alquinos **4**,

catalizada con sales de Cu(I), para ensamblar los triazoles **5**.⁴ Finalmente, la reacción de hidrólisis con LiOH en MeOH/H₂O (3:1) conduce a la obtención de los análogos **6a**, **6b**, **6c** y **6d**. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por ¹H y ¹³C RMN y espectrometría de masas.

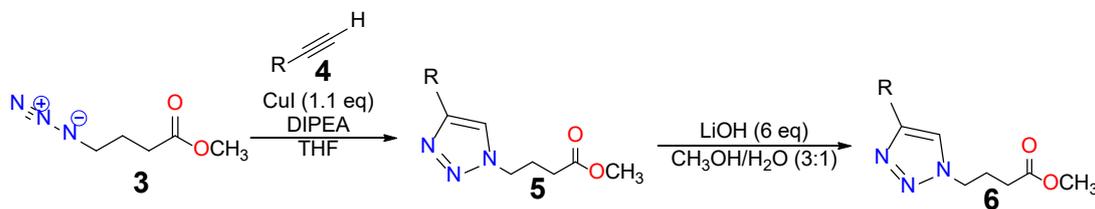


Tabla 1. Síntesis de Ciclo- adición 1, 3 dipolar catalizada por sales de Cu (I) para la obtener el análogo **6**.

Compuestos	R	% rendimiento 5	% rendimiento 6
4a	<i>i</i> -Pr	69	57
4b	<i>t</i> -Bu	60	50
4c	Ciclopentilo	67	58
4d	Ciclohexilo	65	60

Para la síntesis de los análogos **6c** y **6d**, fue necesario preparar los alquinos requeridos para la reacción de cicloadición 1,3-dipolar. La síntesis se llevó a cabo por medio de la reacción de Corey-Fuchs a partir de los aldehídos correspondientes **7c** o **7d**. Una vez obtenidos los alquinos **4c** y **4d**, se hicieron reaccionar con la azida **3** para generar los triazoles **5c** y **5d**, los cuales nuevamente fueron hidrolizados en medio básico a los análogos **6c** y **6d**. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por ¹H y ¹³C RMN y espectrometría de masas.

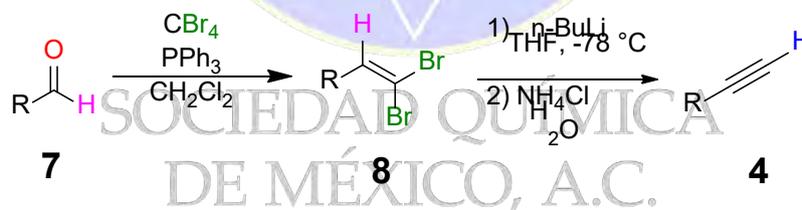


Tabla 2. Síntesis de los alquinos ciclopentilcarboaldehído y ciclohexilcarboaldehído

Compuestos	R	% rendimiento 8	% rendimiento 4
7c	Ciclopentilo	94	76
7d	Ciclohexilo	90	81

Conclusión

La reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre alquinos y azidas, catalizada con sales de Cu(I), nos ha permitido preparar análogos de GABA con estructura de triazol como es el caso de los compuestos **6**. Esta metodología es muy versátil y generan los productos de interés en rendimientos moderados. Posteriormente se hará la evaluación de estos compuestos como inhibidores de la enzima GABA-AT.

Referencias

1. James, K.; John, P.; Logan.; Emily L.; Hinson.; Manners D.; Amir P.: Divanbeighi, Z.; Tamar, M.; Emir, U.; Charlotte, J.: Stagg, A. Mechanistic Link from GABA to Cortical Architecture and Perception. *Current biology*. **2017**, *27*, 1685–1691
2. Tovar-Gudiño, E.; Guevara-Salazar, J.A.; Bahena-Herrera, J.R.; Trujillo-Ferrara, J.G.; Martínez-Campos, Z.; Razo-Hernández, R.S.; Santiago, A.; Pastor, N.; Fernández-Zertuche, M. Novel-Substituted Heterocyclic GABA Analogues. Enzymatic Activity Against the GABA-AT Enzyme from *Pseudomonas Fluorescens* and *In Silico* Molecular Modeling. *Molecules* **2018**, *23*, 1128-1154
3. Copeland.; Robert A.; Enzymes: Practical Introduction to Structure, Mechanism and Data Analysis; 2nd Edition; Edit. John Wiley & Sons. Inc.; U.S.A. **2000**, 109-134
4. Zhao, L.; Liang, Y. The Copper-Catalyzed Decarboxylative Coupling of the Sp³-Hybridized Carbon Atoms of α -Amino Acids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 792–795



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio del Efecto del pH en la Solubilidad Máxima de Fármacos Coamorfos Disueltos en Medios que Simulen el Tracto Digestivo**Nahieli Preciado***, Jorge Cruz, Marcelo Videá, Luz María Martínez de Videá**

Departamento de Ciencias: Química y Nanotecnología, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Tecnológico de Monterrey Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Col. Tecnológico, Monterrey, N.L. México.

A00959314@itesm.mx *, luzvidea@itesm.mx ****Resumen**

La baja solubilidad de los fármacos administrados por vía oral ha impulsado a la industria farmacéutica a investigar metodologías alternativas para incrementar su solubilidad. Una de estas alternativas es la preparación de formulaciones coamorfos de fármaco-fármaco que han demostrado presentar un incremento de solubilidad respecto a sus formas cristalinas. A fin de validar el uso de estas formulaciones coamorfos para terapia combinada, es necesario evaluar la solubilidad en medios cuyos valores de pH son similares a los que se encuentran en el tracto digestivo. En este trabajo se estudió el efecto del pH del medio de disolución sobre el sistema Nimesulida-Carvedilol (en su estado cristalino puro y coamorfo). El sistema coamorfo estudiado en un pH de 6.8 presentó un incremento de solubilidad de 2.6 veces para Nimesulida y 1.9 veces para Carvedilol comparados con la solubilidad de sus formas cristalinas, comprobando su potencial aplicación en terapia combinada.

Introducción

El sistema de clasificación biofarmacéutica divide a los fármacos en cuatro distintas clases con base a su solubilidad en agua y permeabilidad intestinal. La solubilidad del 90% de fármacos de administración oral y 40% de los ya se encuentran en el mercado, pertenecen a la clase II, los cuales son de baja solubilidad y alta permeabilidad [1]. La solubilidad de un fármaco es un factor importante que determina su biodisponibilidad y, por tanto, su acción farmacológica. Adicionalmente, alrededor del 70% de los fármacos son moléculas ionizables, entre las cuales la mayoría son bases débiles y cuya solubilidad presenta una dependencia con respecto al pH del medio en donde se evalúa [1]. Por esta razón, la Organización Mundial de la Salud recomienda el estudio de la solubilidad de fármacos de administración oral en medios que simulen el pH del tracto gastrointestinal, específicamente, el estómago (pH = 1.2), duodeno (pH = 4.5) y yeyuno (pH = 6.8) para comprender mejor su comportamiento de disolución dentro del organismo [2]. Es importante tener en cuenta que no solo el medio de disolución donde es evaluado el fármaco afecta su solubilidad, sino también es necesario considerar aspectos de su estructura sólida en la cual se encuentra antes de su disolución. En este sentido, los fármacos pueden existir en estado cristalino y en el estado amorfo. Los arreglos cristalinos forman una red tridimensional con orden de largo alcance y son generalmente termodinámicamente estables; mientras que el arreglo amorfo presenta un desorden molecular, similar al de un líquido, pero una rigidez mecánica similar a la de un sólido. Los fármacos en su estado amorfo han demostrado tener solubilidades mayores que su estado cristalino [3]. Este incremento en la solubilidad se debe a que el estado amorfo posee un mayor potencial químico que el estado cristalino, lo que hace que su disolución sea un proceso más espontáneo. No obstante, como el estado amorfo es una forma metaestable con respecto al estado cristalino, puede recrystalizar con el tiempo y perder así su ventaja de solubilidad. Por este motivo, se han buscado distintas estrategias para incrementar la estabilidad del material amorfo y preservar su alta solubilidad en función al tiempo de anaquel en aplicaciones prácticas. Una de estas estrategias de estabilización es la adición de un segundo componente, tal como azúcares, aminoácidos, polímeros u otros fármacos, ya que las mezclas inhiben la tendencia a la recrystalización. En este trabajo se estudió el efecto de pH del medio sobre la solubilidad de los fármacos Nimesulida y Carvedilol en su estado cristalino puro y en su formulación coamorfa, cuya estabilidad en el estado amorfo ha sido previamente estudiada [4].

Materiales y Métodos

Los reactivos utilizados en este proyecto fueron: Carvedilol (Sigma-Aldrich, USP), Nimesulida (Sigma-Aldrich, R&D), Cloruro de Potasio (J.T. Baker, 99.9%), Ácido clorhídrico (J.T. Baker, 37%), Ácido acético (J.T. Baker, 99.8%), Acetato de sodio trihidratado (Fermont, 99.3%), hidróxido de sodio (Fermont, 98.7%) y fosfato de sodio monohidratado (J.T. Baker, 99.5%). Todos los reactivos fueron utilizados sin alguna modificación.

Preparación de Medios de Disolución

Se siguieron los pasos acordes a la norma USP 29 para la realización de los buffers: pH 1.2 HCl-KCl, pH 4.5 Buffer de Acetato y pH 6.8 Agua desionizada (18.2 $\mu\Omega$). El pH del medio resultante se analizó con un potenciómetro Vernier.

Preparación de Muestras Coamorfos

Las muestras coamorfos se prepararon siguiendo la metodología reportada por Martínez et al. [4].

Análisis de Solubilidad Máxima

Se colocaron 10 mg del fármaco en polvo (cristalino puro, amorfo puro o coamorfo) en 25 mL del medio (pH 1.2, pH 4.5, pH 6.8 o agua desionizada), se agitaron a 200 rpm durante 24 horas a 25°C. Se diluyó la muestra en el caso de ser necesario y se analizó por medio de UV-Vis (PerkinElmer, Lambda 25). Para la cuantificación, se utilizaron curvas de calibración de: Nimesulida (5 – 40 ppm $r^2 = 0.9992$, en 400 nm en metanol y buffer pH 6.8 en relación 1:1); Nimesulida (2-10 ppm, $r^2=0.9999$, en 301 nm, en un medio de agua y metanol en relación 1:1), Carvedilol (0.2 - 40 ppm $r^2=0.9998$, en 285 nm, en un medio de metanol y agua en relación 1:1) y en un medio de metanol y buffer pH 6.8 en relación 1:1).

Resultados

Se analizó la solubilidad máxima de los fármacos Nimesulida (NIM) y Carvedilol (CAR) en su estado cristalino en buffers de pH 1.2, 4.5 y 6.8, simulando diferentes etapas a lo largo de la ingestión de los fármacos a través del tracto digestivo. Adicionalmente se evaluó la solubilidad de los fármacos en agua desionizada. La Figura 1 muestra los valores de la solubilidad de los fármacos puros NIM y CAR en su estado cristalino. En el caso del fármaco NIM, se observó un mayor valor de solubilidad en el medio de pH 6.8; mientras que en el caso del fármaco CAR, se presenta una solubilidad significativamente mayor al pH 4.5.

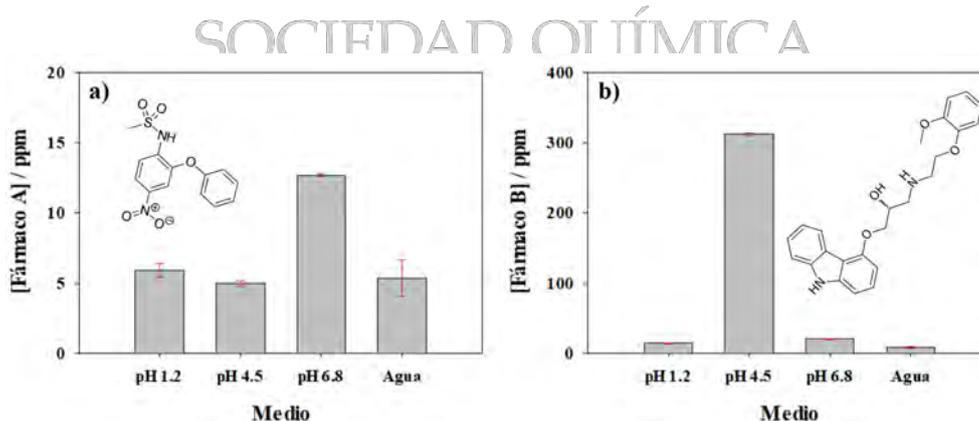


Figura. 1. Efecto en la solubilidad de los fármacos en su estado cristalino a) Nimesulida y b) Carvedilol en diferentes medios de disolución.

El comportamiento de solubilidad del sistema coamorfo NIM-CAR se estudió en un pH de 6.8 considerando que este es el pH donde se tiene un tiempo de residencia mayor en el tracto digestivo. En la Figura. 2 se muestran los valores de solubilidad de los fármacos puros y cristalinos, así como la solubilidad de cada componente en la formulación binaria coamorfa.

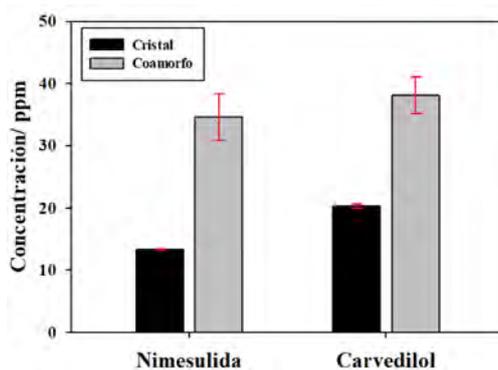


Figura. 2. Comparación de solubilidad máxima de fármacos NIM y CAR en su estado cristalino (barra negra) y en la formulación coamorfa en relación molar 1:1 (barra gris) a pH=6.8.

Discusión de Resultados

Al cuantificar los fármacos NIM y CAR en diferentes medios (pH), se observó dependencia de su solubilidad con respecto al pH del medio. En el caso de NIM, se presentó una mayor solubilidad en el medio de pH 6.8. En la literatura se ha reportado que la solubilidad de NIM puro aumenta al incrementar el pH del medio, por lo cual los resultados obtenidos siguen la tendencia de solubilidad respecto al pH del medio [5], [6]. En el caso de CAR, el medio donde se presentó una mayor solubilidad fue en el pH 4.5, según menciona Brook, S., éste presenta una solubilidad que incrementa a pH ligeramente ácidos, el cual llega a una solubilidad máxima alrededor de pH 5; así mismo, en el caso de pH ácido que contiene ácido clorhídrico, la solubilidad de CAR disminuye debido a la formación de sales de clorhidrato, las cuales presentan una baja solubilidad. En esta investigación se observó que el fármaco Carvedilol alcanzó una solubilidad máxima de 320 ppm. En el caso de la solubilidad del sistema coamorfo de fármacos NIM-CAR no ha sido reportado en la literatura y, por ende, se comparará con diferentes sistemas. En el caso del Carvedilol, se observó un incremento de 1.9 veces su solubilidad en el sistema coamorfo al compararlo con su estado cristalino, resultados similares de un sistema coamorfo con Carvedilol han sido reportados previamente [7]. En el caso de la Nimesulida en la formulación coamorfa se observó un incremento de 2.6 veces con respecto a su estado cristalino. Esto es una importante contribución ya que no existen estudios reportados de solubilidad para este fármaco en formulaciones coamorfas.

Conclusiones

En este trabajo, se estudió la solubilidad del sistema coamorfo de fármacos Nimesulida–Carvedilol donde se observó que el uso de un segundo componente ayudó a incrementar la solubilidad de ambos fármacos. El sistema binario estudiado en un pH de 6.8 presenta una ventaja al incrementar la solubilidad de ambos componentes en 2.6 veces para Nimesulida y 1.9 veces para Carvedilol comparados con la solubilidad de sus formas cristalinas. También se demostró que el sistema coamorfo Carvedilol–Nimesulida posee una solubilidad mejorada dentro del rango de pH de 6.8, lo que representa una contribución por el potencial uso de esta formulación para terapia combinada.

Bibliografía

- [1] S. Kalepu and V. Nekkanti, *Acta Pharm. Sin. B*, vol. 5, no. 5, pp. 442–453, 2015.
- [2] World Health Organization, *WHO Tech. Rep. Ser.*, no. 937, pp. 391–437, 2006.
- [3] L. M. Martínez *et al.*, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 119, pp. 243–252, 2017.
- [4] L. M. Martínez, M. Videa, N. G. Sosa, J. H. Ramírez, and S. Castro, *Molecules*, vol. 21, no. 12, pp. 1–13, 2016.
- [5] T. Biljana, U. Alija, P. Saša, and Ž. Gagić, *Acta Chim. Slov.*, vol. 63, no. 1, pp. 193–199, 2016.
- [6] D. Dellis, C. Giaginis, and A. Tsantili-kakoulidou, vol. 44, pp. 57–62, 2007.
- [7] A. Shayanfar, H. Ghavimi, H. Hamishehkar, and A. Jouyban, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 577–587, 2013.

Síntesis de benzamidas derivadas de eugenol y evaluación de su actividad antibacteriana**Flores-Saldaña Nayeli Deni; Jiménez-Juárez Rogelio¹; Rodas-Suárez Óscar¹**

¹ Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamentos de Química Orgánica y de Microbiología. Prol. de Carpio y Plan de Ayala S/N, Col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo CDMX, México. rogeliojj@gmail.com

El aceite esencial de clavo es extraído de los capullos florales secos (clavo) de *Syzygium aromaticum*. La medicina tradicional usa comúnmente al clavo como antimicrobiano cuya actividad se atribuye al eugenol. Así mismo la literatura científica corrobora la actividad antimicrobiana del eugenol. En un trabajo previo se preparó un *N*-alquilaminoalcohol derivado de eugenol con actividad antimicrobiana. El trabajo propuesto presenta los resultados obtenidos sobre la síntesis de benzamidas derivadas de eugenol y su actividad antimicrobiana.

Introducción

El eugenol (4-alil-2-metoxifenol) es extraído de los capullos florales secos (clavos) de *Syzygium aromaticum* mediante destilación por arrastre de vapor.¹ El eugenol ha mostrado tener propiedades antibacterianas.²

La palabra antimicrobiano deriva del Griego *anti* (contra), *mikros* (pequeño) y *bios* (vida), mientras que antibiótico igualmente deriva del Griego *anti* (contra) y *biotikos* (referente a la vida), término similar, pero no sinónimo. Un antibiótico es una sustancia producida por un microorganismo que actúa contra otro microorganismo. Los antimicrobianos se dividen en dos grupos: bactericidas que actúan matando al microorganismo y bacteriostáticos que disminuyen la velocidad de reproducción del microorganismo, o la detienen, pero no lo matan.³

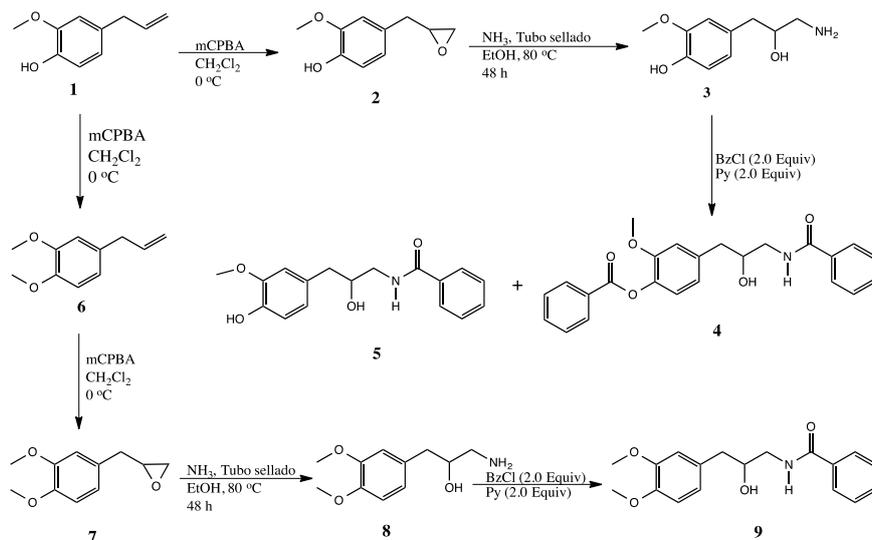
En los diez últimos años ha disminuido la aprobación por la FDA de nuevos antimicrobianos, debido a que el interés de la industria farmacéutica está dirigido a la producción de medicamentos para el tratamiento de enfermedades crónico-degenerativas porque genera mayores ganancias. Por otra parte, el número de cepas resistentes a los antimicrobianos de circulación actual ha crecido y las prescripciones dadas a los pacientes son poco eficientes. En consecuencia es urgente el diseño y la síntesis de nuevas estructuras orgánicas con mayor y más rápida actividad antimicrobiana y menor toxicidad.

En nuestro grupo se han sintetizado derivados de eugenol y el *n*-butilaminoalcohol obtenido se evaluó contra bacterias Gram negativas y Gram positivas obteniendo MIC de 30 y 60 μ mol/mL, dependiendo de la bacteria.

El objetivo del trabajo fue sintetizar benzamidas derivadas de eugenol y evaluar su actividad antimicrobiana.

Parte Experimental*Síntesis química*

Las benzamidas **4** y **9** derivadas del eugenol **1** fueron sintetizadas como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de las benzamidas 4, 5 y 9 a partir de eugenol 1.

Procedimiento. El eugenol 1 o metil eugenol 6 fueron convertidos a los epóxidos 2 y 7 por tratamiento con ácido *m*-Cloroperbenzoico, seguido de la apertura a los aminoalcoholes 3 y 8 por tratamiento con amoníaco a presión. Finalmente, las benzamidas 4 y 9 fueron obtenidas por tratamiento con cloruro de benzoilo. Todos los compuestos intermediarios y benzamidas finales fueron purificados por cromatografía en columna, usando gel de sílice 70-230 mallas y hexano/acetato de etilo como fase móvil. Los compuestos fueron caracterizados por FT-IR, RMN y HR-MS.

Actividad antibacteriana

Se determinó la susceptibilidad de bacterias Gram positivas y Gram negativas hacia los compuestos 4 y 9 mediante la técnica de difusión disco-placa “Kirby-Bauer” sobre agar Mueller-Hinton, siguiendo las recomendaciones del CLSI (Clinical Laboratory Standards Institute). Posterior a este ensayo se determinó la concentración mínima inhibitoria (MIC) mediante la técnica de microdilución en placa, para esto en una microplaca de 96 pozos se colocaron 90 μ L de caldo soya tripticaseína para realizar las diluciones del compuesto 9 empleando un factor de 2. Únicamente se determinó la MIC del compuesto 9 porque este se mantuvo soluble al momento de diluirlo con el caldo, esto no se observó con el compuesto 4. Posteriormente de un cultivo de 24 horas de cada una de las cepas empleadas se ajustó en tubos con solución salina estéril al 0.5 del nefelómetro de MacFarland, una vez hecha esta suspensión se inocularon en cada una de las diluciones del compuesto 10 μ L del respectivo microorganismo. Se incubó a 37°C/24 h y se leyó la absorbancia a 630nm con un lector de ELISA.

Las cepas Gram negativas probadas fueron: *Salmonella* Typhi ATCC 6589, *Shigella flexneri* ATCC 12022, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 2596, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027; Gram positivos: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Listeria monocytogenes* ATCC 19112 y *Bacillus subtilis* ATCC 6633.

Resultados

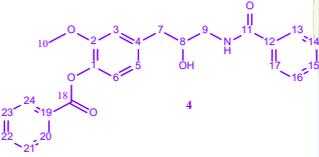
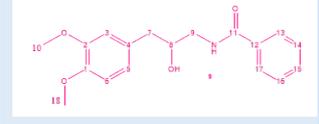
Síntesis química

La benzamida 4 se obtuvo como un sólido blanco cristalino en 35% de rendimiento; punto de fusión 109-111°C. En el espectro de FT-IR se observaron frecuencias de estiramiento de los enlaces H-O, C=O (éster y amida) a 3323, 1728 y 1625 cm^{-1} respectivamente (Tabla 1). El espectro de RMN ^1H mostró trece protones aromáticos entre 8.20 y 6.79 ppm y cinco protones alifáticos entre 3.74 y 2.72 ppm, también se observó el protón de la amida a 6.95 ppm (Tabla 1). En el espectro de RMN ^{13}C se observaron dos carbonilos (amida y éster) a 168.5 y 165.1 ppm respectivamente; dieciocho carbonos aromáticos entre 151.2 y 113.6 ppm y

cuatro alifáticos entre 72.2 y 41.4 ppm (Tabla 1). La asignación estructural fue realizada con ayuda de los estudios de resonancia en dos dimensiones. Por otra parte el espectro de HR-MS informa una masa experimental exacta (m/z) de 405.1576 y la masa calculada exacta (m/z) de 405.1592, indicando solo una diferencia de 0.0016 unidades de masa, lo cual corrobora que tenemos la estructura correcta (Tabla 1).

La benzamida **9** se obtuvo como un sólido blanco cristalino en 42% de rendimiento; punto de fusión 98-99°C. En el espectro de FT-IR se observaron frecuencias de estiramiento de los enlaces H-N y C=O (amida) a 3323, 1628 cm⁻¹ respectivamente (Tabla 1). El espectro de RMN ¹H mostró ocho protones aromáticos entre 7.85 y 6.73 ppm y siete protones alifáticos entre 3.88 y 2.54 ppm, también se observó el protón de la amida de 8.34 y el del hidroxilo de 4.86 ppm (Tabla 1). En el espectro de RMN ¹³C se observó un carbonilo (amida) 166.63 ppm; doce carbonos aromáticos entre 148.55 y 111.92 ppm y cinco alifáticos entre 70.51 y 39.83 ppm (Tabla 1). La asignación estructural fue realizada con ayuda de los estudios de resonancia en dos dimensiones. Por otra parte el espectro de HR-MS informa una masa experimental exacta (m/z) de 315.1477 y la masa calculada exacta (m/z) de 315.1471, que hace una diferencia de 0.0006 de unidades de masa, lo cual confirma que tenemos la estructura correcta (Tabla 1).

Tabla 1. Características espectroscópicas de las benzamidas 4 y 9.

Compuesto	FT-IR (cm ⁻¹)	HR-MS m/z	¹ H RMN 500 MHz (ppm)	¹³ C RMN 500 MHz (ppm)
	O-H: 3323 C=O: 1728 (éster) C=O: 1625 (amida)	Masa exacta calculada: 405.1576 Masa obtenida experimentalmente: 405.1592 Diferencia: 0.0016	2.72-2.76 (H-7a), 2.81-2.85 (H-7b), 3.34-3.40 (H-9a), 3.66-3.71 (H-9b), 3.74 (H-10), 6.79-6.81 (H-5), 6.85-6.86 (H-3), 6.95 (N-H), 7.02-7.03 (H-6), 7.38-7.41 (H-14 Y H-16), 7.47-7.49 (H-15), 7.52-7.52 (H-23 Y H-21), 7.61-7.65 (H-22), 7.77-7.79 (H-17 Y H-13), 8.19-8.20 (H-24 Y H-20)	41.43 (C-7), 45.53 (C-9), 55.89 (C-10), 72.19 (C-8), 113.61 (C-3), 121.52 (C-5), 122.85 (C-6), 127.07 (C-13 Y C-17), 128.57 (C-14 Y C-16), 128.59 (C-21 Y C-23), 129.22 (C-19), 130.32 (C-20 Y C-24), 131.67 (C-15), 133.62 (C-22), 134.04 (C-12), 136.99 (C-4), 138.49 (C-1), 151.18 (C-2), 165.16 (C-18), 168.52 (C-11)
	O-H: 3323 C=O: 1628 (amida)	Masa exacta calculada: 315.1471 Masa obtenida experimentalmente: 315.1477 Diferencia: 0.0006	2.54-2.61 (H-7a), 2.66-2.70 (H-7b), 3.17-3.22 (H-9a), 3.28-3.34 (H-9b), 3.68-3.74 (H-10 Y H-18), 3.79-3.88 (H-8), 4.86-4.87 (O-H), 6.73-6.75 (H-5), 6.80-6.85 (H-3 Y H-6), 7.44-7.47 (H-14 Y H-16), 7.50-7.53 (H-15), 7.84-7.85 (H-13 Y H-17), 8.34-8.36 (N-H)	39.83 (C-7), 45.74 (C-9), 55.54 (C-18), 55.69 (C-10), 70.51 (C-8), 111.92 (C-3), 113.47 (C-5), 121.40 (C-6), 127.38 (C-13 Y C-17), 128.36 (C-14 Y C-16), 131.21 (C-12), 131.80 (C-15), 134.78 (C-4), 147.24 (C-1), 148.55 (C-2), 166.63 (C-11)

Actividad antibacteriana-difusión disco-placa

Se evaluó la actividad antibacteriana de los compuestos **4** y **9** con concentraciones de 46 µmol/mL y 157 µmol/mL, respectivamente. Únicamente se observó que la cepa de *Listeria monocytogenes* ATCC19112 (Tabla 2 y figura 1) era sensible a los dos compuestos, las demás cepas probadas que son: *Salmonella* Typhi ATCC 6589, *Shigella flexneri* ATCC 12022, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 2596, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, y *Bacillus subtilis*

ATCC 6633 no mostraban halo de inhibición y, por lo tanto, se determinó que eran resistentes a los compuestos 4 y 9. Se infirió que los compuestos se adsorbían fuertemente al papel filtro y no difundían de manera adecuada en el agar, y debido a esto las cepas mencionadas anteriormente no mostraban susceptibilidad. Para descartar esta hipótesis se llevó a cabo la técnica de microdilución en placa.

Tabla 2. Resultados obtenidos de la actividad antibacteriana de los compuestos 4 y 9 empleando el método de difusión disco-placa.		
Cepa probada	Diámetro del halo de inhibición	
	Compuesto 4* 46 µmol /mL	Compuesto 9* 157 µmol/mL
<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC19112	1.2cm	1.1cm

*Se utilizó DMSO como disolvente

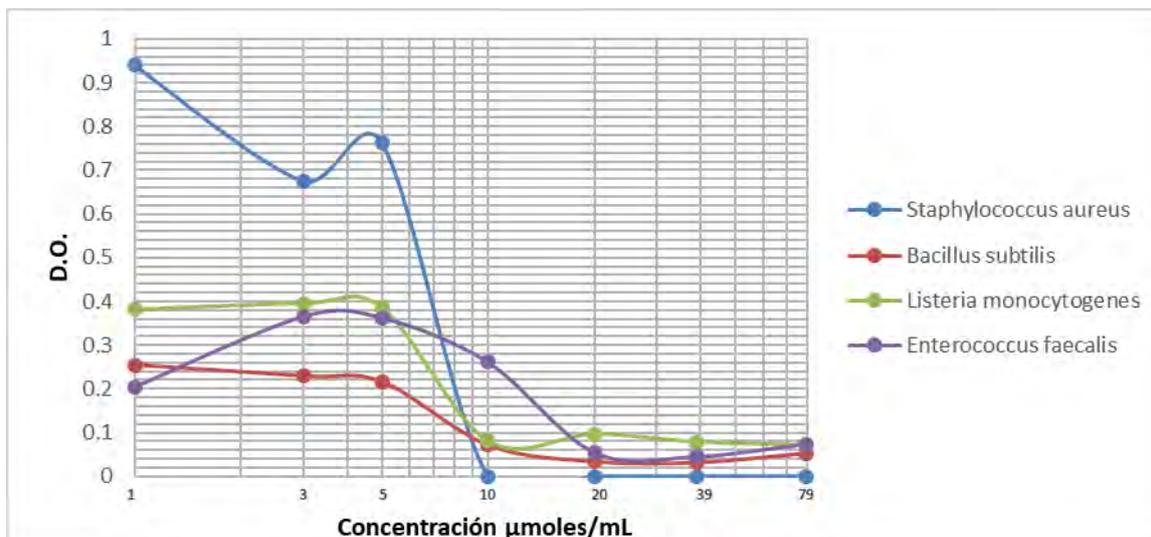


Figura 1. Se observan halos de inhibición del crecimiento, debidos a los compuestos 4 y 9, para la cepa de *Listeria monocytogenes* ATCC19112.

Actividad antibacteriana-microdilución en placa *“La química nos une”*

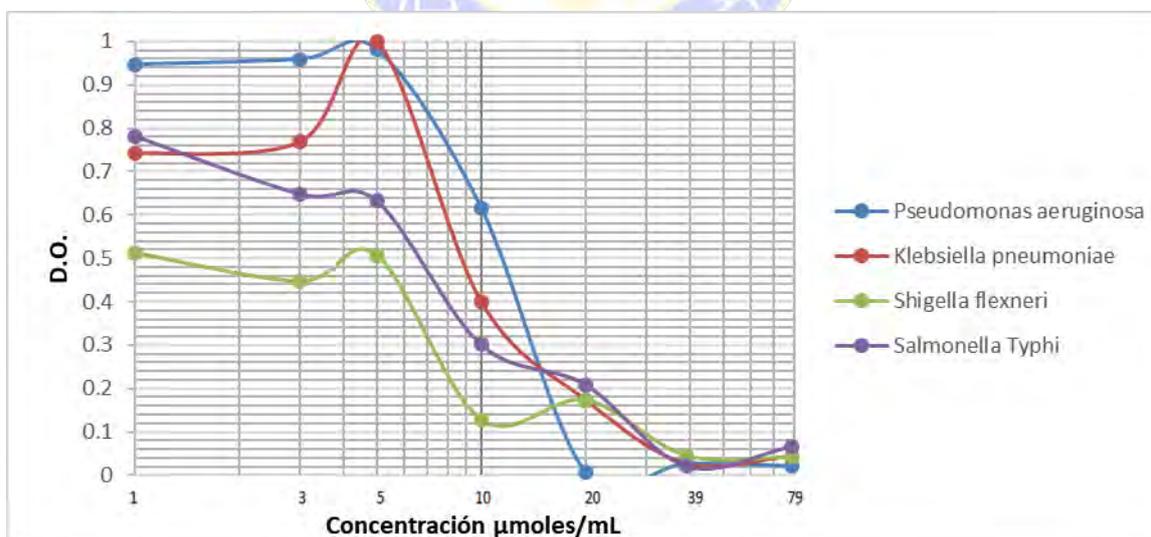
Se determinó la MIC del compuesto 9 (Gráfica 1) utilizando como disolvente DMSO, con un ensayo se determinó que, en el caso de todas las bacterias Gram positivas, el DMSO ejercía un efecto inhibitorio en las dos primeras diluciones, lo que correspondería a un 50% y 25% de concentración del DMSO. Tomándose en cuenta la inhibición por parte del disolvente las MIC asignadas fueron las concentraciones donde ya no se observó efecto del disolvente y se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Concentración mínima inhibitoria (MIC) del compuesto 9 contra bacterias Gram positivas.	
Microorganismo	MIC (µmol/mL)
<i>Staphylococcus aureus</i> 25923	10
<i>Bacillus subtilis</i> 6633	10
<i>Listeria monocytogenes</i> 19112	10
<i>Enterococcus faecalis</i> 29212	20



Gráfica 1. Actividad antibacteriana del compuesto 9 disuelto en DMSO contra bacterias Gram positivas.

En el caso de las bacterias Gram negativas se observó de igual forma con un ensayo que, el DMSO ejercía un efecto inhibitorio en las primeras dos diluciones que corresponden a un 50% y 25% de concentración de DMSO. Únicamente en el caso de *Pseudomonas aeruginosa* se observó que el DMSO ejercía un efecto inhibitorio hasta la tercera dilución que corresponde a 12.5% de DMSO. No se observó inhibición antibacteriana posterior a las concentraciones mencionadas anteriormente y, por lo tanto, no se atribuyó actividad antibacteriana del compuesto 9 en las bacterias Gram negativas utilizadas en el experimento (Gráfica 2). Se infiere que el compuesto 9 no ejerció actividad antibacteriana contra las bacterias Gram negativas porque estas cuentan con una membrana externa que no presentan las bacterias Gram positivas, lo que las hace más sensibles.



Gráfica 2. Actividad antibacteriana del compuesto 9 disuelto en DMSO contra bacterias Gram negativas.

Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron 2 nuevas benzamidas derivadas del eugenol.
- Mediante la técnica de microdilución en placa el 50% de las cepas probadas experimentalmente, que corresponde a las bacterias Gram positivas, fueron sensibles a la benzamida 9.

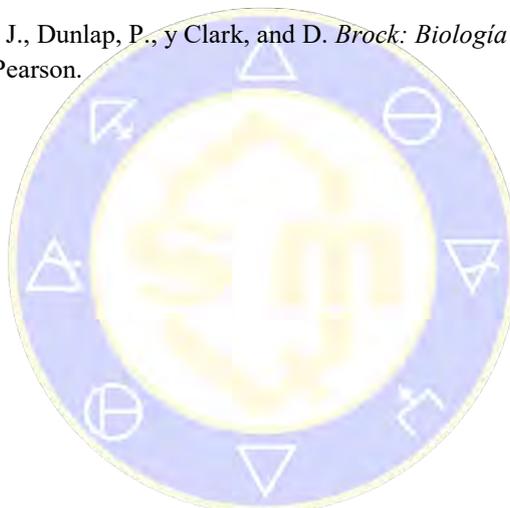
- Mediante la técnica de microdilución en placa el 100% de las cepas Gram negativas fueron resistentes a la benzamida **9**.
- Se determinó una MIC de 10 y 20 $\mu\text{mol/mL}$, correspondiente al compuesto **9**, para las bacterias Gram positivas utilizadas en el experimento.

Perspectivas

Continuar los estudios con el propósito de optimizar los rendimientos de las reacciones.

Bibliografía

1. Rodríguez, O., Sánchez, R., Verde, M., Núñez, M., Ríos, R, y Chávez, A. Obtaining the essential oil of *Syzygium aromaticum*, identification of eugenol and its effect on *Streptococcus mutans*. *J. Oral Res*, **2014** 3, 218-224.
2. Bhuiyan, M. N. I. Constituents of the essential oil from leaves and buds of clove (*Syzygium caryophyllatum* (L.) Alston). *Afr. J. Pharm. Pharmacol*, **2012**, 6, 1260-1263.
3. Madigan, M., Martinko, J., Dunlap, P., y Clark, and D. *Brock: Biología de los microorganismos*. **2009**, Madrid, España: Pearson.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de bencimidazoles sustituidos y evaluación de su potencial actividad citotóxica contra líneas derivadas de cáncer.

Guzmán-Sandoval Luis Alberto; Jiménez-Juárez Rogelio¹; García-Pérez Blanca Estela¹

¹ Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamentos: Química Orgánica y Microbiología. Prol. de Carpio y Plan de Ayala S/N Col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo CDMX, México. rogeliojj@gmail.com

En el informe de 2015 de la OMS comunica que el cáncer es la segunda enfermedad mortal en el mundo y ocasiona 14 millones de muertes al año y se pronostica que en los próximos 20 años aumentará en 70 %. Se ha descrito que el bencimidazol es el núcleo de muchos compuestos que actúan sobre diferentes blancos mostrando diversas actividades biológicas, antimicrobiana, antiviral, antihipertensiva, antihelmíntico, antiinflamatorio y antitumoral entre otras. En el trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la síntesis y caracterización de una nueva azometina y dos nuevos bencimidazoles, así como la evaluación de la actividad citotóxica frente a tres líneas celulares diferentes.

Introducción

En el informe de 2015 de la Organización Mundial de Salud (OMS) reporta que el cáncer es la segunda causa de muerte en el mundo, después de las enfermedades cardiovasculares y provoca 14 millones de muertes. Los pronósticos dicen que en los próximos 20 años aumentará un 70 %. Por tal motivo hay urgente necesidad de buscar nuevos fármacos citotóxicos eficientes y accesibles para todos los pacientes.

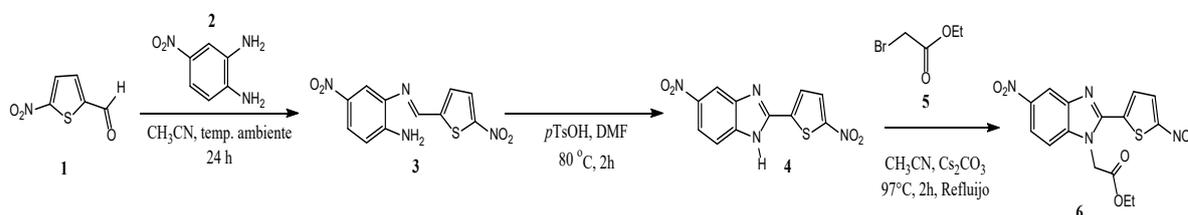
El bencimidazol es llamado la “clave maestra” debido a que muchos compuestos que actúan sobre diferentes blancos mostrando actividad biológica diversa: antimicrobiana, antiviral, antihipertensiva, antihelmíntico, antiinflamatorio y antitumoral entre otras.

Las propiedades citotóxicas de los derivados del bencimidazol tienen gran interés farmacológico debido a que su mecanismo de acción ocurre sobre la cinasa dependiente de ciclina, evitando la proliferación de células cancerosas. Además, su estructura se ha considerado isostérica de las bases púricas y compite con la adenina y la guanina por el DNA, interrumpiendo la síntesis de los ácidos nucleicos y de las proteínas. Debido a estas propiedades, en este trabajo se sintetizaron compuestos derivados del bencimidazol y se evaluó su actividad citotóxica contra un panel de líneas celulares derivadas de cáncer.

Parte Experimental

Síntesis Química

La Azometina **3** y los bencimidazoles **4** y **6** fueron sintetizados como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de la azometina **3** y de los bencimidazoles **4** y **6** a partir de **1** y **2**

Procedimiento.

El 5-nitro-2-tiofencarboxaldehído **1** fue tratado con la 4-nitro-1,2-fenilendiamina **2** para formar la azometina **3**, la cual se convirtió al bencimidazol **4** induciendo la reacción con ácido p-toluensulfónico. Posteriormente, el compuesto **4** se reaccionó con bromoacetato de etilo en medio básico para obtener la estructura **6**.

Evaluación de la actividad citotóxica de los compuestos sintetizados.

Para la evaluación de la citotoxicidad de los compuestos **3,4** y **6** se utilizaron tres líneas celulares. La línea celular endotelial de cordón umbilical de humano HUVEC (ATCC® PCS-100-010™), la cual se mantuvo en medio F-12, la línea celular de osteosarcoma de humano MG-63 (ATCC® CRL-1427™), crecida en medio α MEM y la línea celular de macrófagos murinos de sarcoma de células reticulares J774A.1 (ATCC® TIB-67™), mantenida en DMEM. Las tres líneas se crecieron en los medios correspondientes suplementados con 8% de suero fetal bovino y se mantuvieron a 37°C en un ambiente de 5% de CO₂. Cuando las células alcanzaron la confluencia, se utilizó una solución de Tripsina-Verseno para separar las células de los frascos de cultivo y se realizó una monocapa en placas de 24 pozos con 2x10⁵ células/mL, excepto para la línea celular J774A.1 (ATCC® TIB-67™) que se utilizaron 3x10⁵ células/mL para la monocapa. Las monocapas se incubaron por 24 horas, posteriormente se lavaron para eliminar las células no adheridas y se trataron con los diferentes compuestos disueltos en DMSO a una concentración inicial de 100 μ g/mL para realizar diluciones seriadas con factor de 2 hasta obtener una concentración final de 12.5 μ g/mL incubando durante 24 horas. Al finalizar el periodo de incubación se realizó el ensayo de MTT para evaluar la citotoxicidad de los compuestos **3,4** y **6**.

Resultados

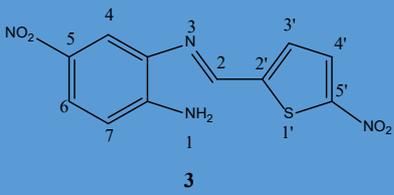
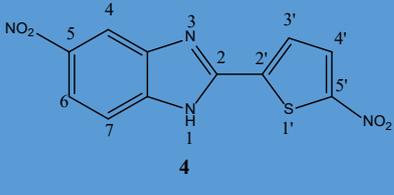
Los compuestos fueron purificados por cromatografía en columna utilizando gel de sílice 70-230 mallas y acetato de etilo/hexano como eluyente.

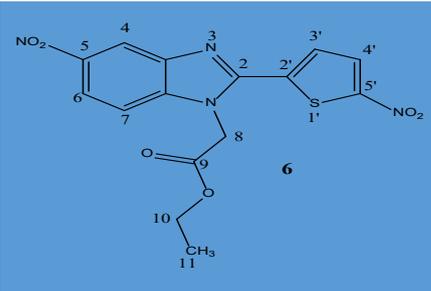
La azometina **3** se obtuvo como un sólido amorfo de color rojo; rendimiento de 95%; punto de fusión 146°C. En el espectro de RMN ¹H mostró cinco protones aromáticos entre 6.9 y 8.2 ppm. Además, se observan dos protones: el primero en 6.38 ppm correspondiente al grupo funcional NH₂ y otro en 9.14 ppm para el protón sobre el doble enlace N=CH (Tabla 1). En el espectro de RMN ¹³C se observó el carbono de la imina en 151.7 ppm y también se aprecian 8 carbonos aromáticos entre 113.4 y 150.9 ppm (Tabla 1). Así mismo, en HR-MS se obtuvo una masa experimental exacta (m/z) de 292.0272 y la masa calculada exacta fue (m/z) de 292.0266, con una diferencia de 0.0006 unidades de masa, lo cual confirma que tenemos la estructura correcta (Tabla 1).

El bencimidazol **4** se obtuvo como un sólido amorfo de color café; rendimiento de 89 %; punto de fusión 282°C. En el espectro FT-IR se observaron frecuencias de estiramiento de los enlaces C=N, NH y NO₂ (Tabla 1). El espectro de RMN ¹H mostró cinco protones aromáticos entre 7.8 y 8.6 ppm. En el espectro de RMN ¹³C se observaron 8 carbonos aromáticos entre 112.6 y 149.2 ppm. Por otra parte, HR-MS informó una masa experimental exacta (m/z) de 290.0106 y la masa calculada exacta fue (m/z) de 290.0110, con una diferencia de 0.0004 unidades de masa, lo cual confirmó que tenemos la estructura correcta (Tabla 1).

El bencimidazol **6** se obtuvo como un sólido amorfo de color beige; rendimiento de 30 %; punto de fusión 220°C. En el espectro FT-IR se observan frecuencias de estiramiento de los enlaces HC=C-O, EtOC=O, C=N y NO₂ (Tabla 1). En el espectro de RMN ¹H mostró cinco protones aromáticos entre 7.5 y 9 ppm y tres protones alifáticos entre 1 y 6 ppm. En el espectro de RMN ¹³C se observaron 8 carbonos aromáticos entre 108.5 y 146.6 ppm, también 3 carbonos alifáticos entre 13.7 y 62.1 ppm y un carbonilo de éster en 167.6 ppm (Tabla 1). En igual forma, HR-MS dio una masa experimental exacta (m/z) de 376.0487 y la masa calculada exacta fue (m/z) de 376.0477, con una diferencia de 0.001 unidades de masa, lo cual confirma que tenemos la estructura correcta (Tabla 1).

Tabla 1. Características espectroscópicas de los compuestos 3,4 y 6.

Compuesto	FT-IR (cm ⁻¹)	HR-MS m/z	¹ H RMN 500 MHz (ppm)	¹³ C RMN 500 MHz (ppm)
 <p style="text-align: center;">3</p>	NH ₂ : 3254 C=N 1494 NO ₂ : 1306	Masa exacta calculada: 292.0266 Masa obtenida experimentalmente: 292.0272 Diferencia: 0.0006	6.38(H-1) 9.15(H-2) 8.19- 8.19(H-4) 8.00- 8.02(H-6) 8.11- 8.12(H-7) 7.80- 7.81(H-3') 6.93- 6.95(H-4'5)	151.70(C-2), 113.38(C-4), 148.69(C-5), 129.42(C-6) 125.04(C-7), 132.43(C-2'), 131.49(C-3'), 113.62(C-4'), 150.90(C-5')
 <p style="text-align: center;">4</p>	NH: 3694 C=N 1481 NO ₂ : 1335	Masa exacta calculada: 290.0110 Masa obtenida experimentalmente: 290.0106 Diferencia: 0.0004	8.56- 8.56(H-4) 8.22- 8.24(H-6) 7.96- 7.97(H-7) 7.82- 7.84(H-3') 8.14- 8.15(H-4'5)	139.11(C-2), 112.58(C-4), 144.20(C-5), 118.90(C-6) 126.71(C-7), 115.17(C-3') 129.83(C-4'), 149.20(C-5')

	HC=C-	Masa exacta	8.87-	131.74(C-2),
	O:3112	calculada:	8.88(H-4)	108.50(C-4),
	C=N 1483	376.0477		146.60(C-5),
	NO ₂ : 1329		8.25-	118.91(C-6)
	C=O:1413	Masa obtenida	8.27(H-6)	130.18(C-7),
		experimentalmente:	8.20-	46.85(C-8)
		376.0487	8.21(H-7)	167.61(C-9),
			8.21(H-7)	62.08(C-10)
		Diferencia: 0.001	5.78(H-8)	13.77(C-11),120.18(C-3')
			4.23-	128.26(C-4'),
		4.28(H-10)	139.93(C-5')	
		1.24-		
		1.27(H-11)		
		7.95-		
		7.96(H-3')		
		7.80-		
		7.81(H-4')		

Para determinar la actividad citotóxica de los compuestos sintetizados se utilizó el ensayo de MTT y se evaluaron diferentes concentraciones, desde 100 a 12.5 µg/mL en las 3 líneas celulares.

Se tomó como control celular a la línea HUVEC ya que no es una línea celular derivada de un proceso tumoral. En la Figura 1A se observa que los 3 compuestos mostraron actividad citotóxica contra estas células, aunque el compuesto **4** fue el que tuvo menos efecto inhibitorio, este resultado indica una especificidad disminuida de los compuestos **3** y **6** para las células derivadas de cáncer, aunque se requiere ampliar el número de células a incluir en el estudio.

En las 3 estirpes celulares el compuesto **3** presenta mayor actividad, seguido del compuesto **6** que tiene como sustituyente en la posición 1 el etoxicarbonilmetil, dando un aumento en la citotoxicidad con respecto al compuesto **4** que no tienen ningún sustituyente en dicha posición y siendo el de menor actividad en todos los casos (Figura 1B). Un resultado interesante fue que el compuesto **4** mostró una estimulación en la proliferación de la línea MG-63, en este caso no hay efecto citotóxico (Figura 1B).

En la Tabla 2 se encuentran los valores de IC₅₀ para los compuestos sintetizados con sus respectivas líneas celulares. Donde se aprecia que el compuesto **3** es el más activo en las 3 estirpes celulares, con un mayor efecto en la línea celular J774A.1 donde se obtuvo un IC₅₀ de 21.72 µg/mL que es 3 y 2 veces menor que en la línea HUVEC y MG-63 respectivamente.

Para los compuestos **4** y **6** de acuerdo con la Tabla 2 se necesitan más de 100 µg/mL para llegar a la IC₅₀ por lo tanto son menos activos, aunque observando la figura 1A éste es menos citotóxico con las células HUVEC que el compuesto **3**.

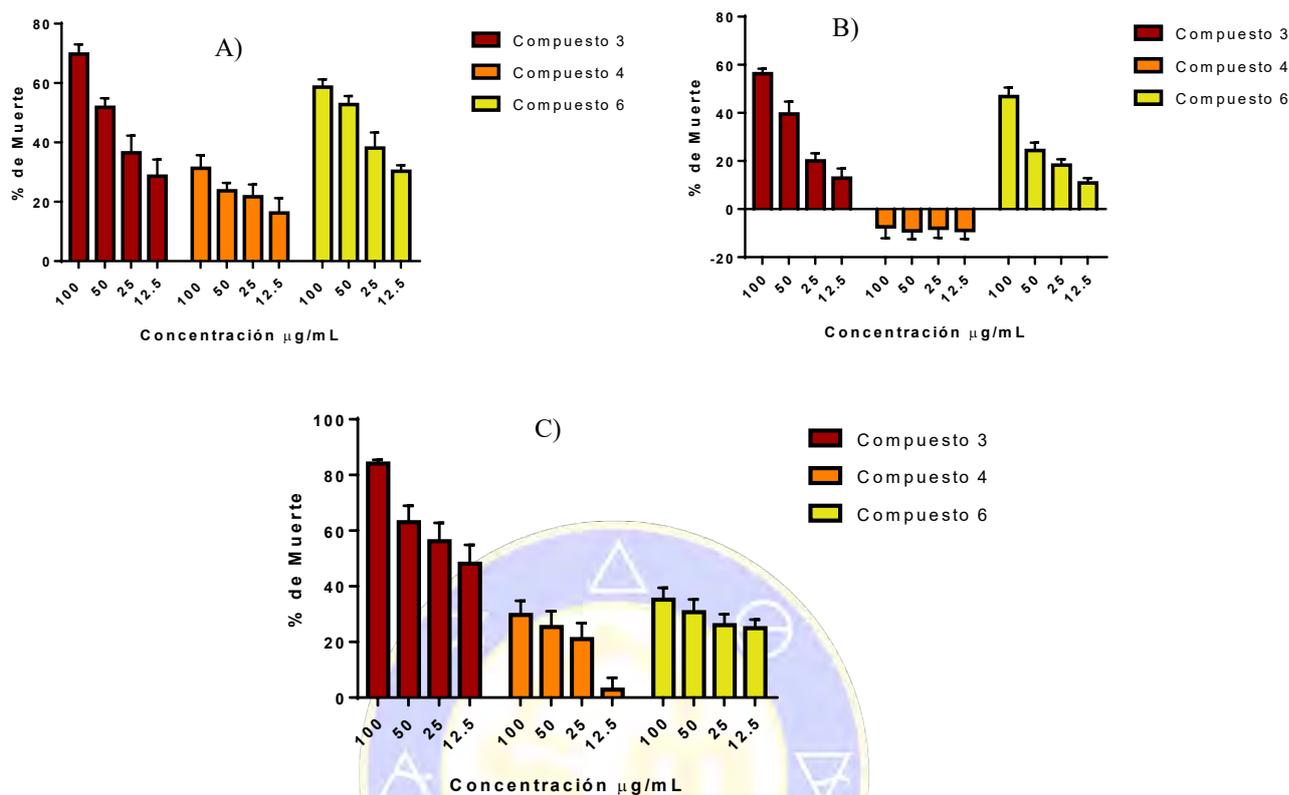


Figura 1. Porcentaje de muerte en las líneas celulares A) HUVEC, B) MG-63 y C) J774A.1 evaluado por la técnica de MTT.

Tabla 2. IC₅₀ para las diferentes estirpes celulares

Compuesto	HUVEC	MG-63	J744A.1
3	59.82 µg/mL	45.87 µg/mL	21.72 µg/mL
4	>100 µg/mL	>100 µg/mL	>100 µg/mL
6	33.02 µg/mL	>100 µg/mL	>100 µg/mL

Conclusión

Se sintetizaron tres nuevos compuestos **3**, **4** y **6** y se caracterizaron por FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y HR-MS, siendo el compuesto **3** mas activo frente a las 3 líneas celulares.

Bibliografía

- Arjmand, F., Mohani, B., & Ahmad, S. (2005). Synthesis , antibacterial , antifungal activity and interaction of CT-DNA with a new benzimidazole derived Cu (II) complex. *ELSEVIER*, 40, 1103–1110.
- Bansal, Y., & Silakari, O. (2012). Bioorganic & Medicinal Chemistry The therapeutic journey of benzimidazoles: A review. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20, 6208–6236.
- OMS. (2018). Cáncer. <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/cancer>.
- Salahuddin, Shaharyar, M., & Mazumder, A. (2017). Benzimidazoles: A biologically active compounds. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S157–S173.

Síntesis y evaluación biológica de híbridos de cumarina y derivados de ácido cinámico.

Luis J. Melgoza¹, Julia Jimena Falcón Gerónimo², Ignacio González Sánchez³, Olivia Soria Arteché², Jaime Pérez Villanueva², Juan Francisco Palacios Espinosa^{2*}.

¹Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica, ²Departamento de Sistemas Biológicos, ³Catedrático CONACyT - Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X). CDMX 04960, México.

Correspondencia: jpalacios@correo.xoc.uam.mx.

Resumen

En el desarrollo de fármacos, el diseño de una sola sustancia que pueda contener farmacóforos de varios compuestos y presentar múltiples efectos biológicos es deseable y se les denomina “fármacos híbridos”. En este trabajo, se diseñaron, sintetizaron y evaluaron los efectos citotóxico, inhibitorio de COX-2 y antioxidante *in vitro*, dos series de híbridos inspirados en la unión entre el grupo cumarina y derivados del ácido cinámico. Su evaluación en seis líneas celulares de cáncer arrojó que los compuestos 1d y b fueron los más activos sobre todo en HeLa, SW-620 y K-562. En cuanto a su evaluación sobre la inhibición de COX-2 y antioxidante, sus efectos fueron modestos. Estos resultados nos alientan a seguir explorando nuevos híbridos.

Introducción

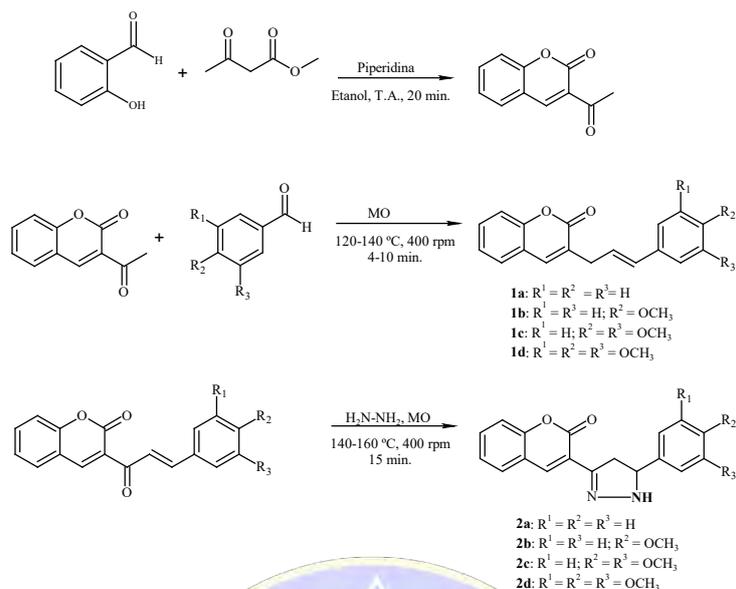
Hoy en día muchas enfermedades tienen causas multifactoriales y en muchos casos afectan a distintos órganos y tejidos, por lo que requieren de un arsenal de medicamentos de distinta clase para su tratamiento., la regla “un compuesto-un blanco” se ha visto rebasada para enfrentar distintas enfermedades. El diseño de una sola sustancia que pueda contener farmacóforos de varios compuestos y presentar múltiples efectos biológicos es deseable, a estos se les denomina “fármacos híbridos”¹⁻³. En un esfuerzo por encontrar nuevas moléculas híbridas, se propuso sintetizar una serie de compuestos a partir de la asociación molecular de los núcleos de la cumarina y derivados del ácido cinámico. Estas nuevas moléculas podrían exhibir actividades biológicas múltiples, un perfil selectivo modificado, modos de acción diferentes o duales y/o reducidos efectos secundarios indeseables, en una sola estructura.

Objetivo

Sintetizar y evaluar las actividades citotóxica, antiinflamatoria y antioxidante *in vitro* de dos series de híbridos de cumarina con ácido cinámico.

Metodología

Para obtener las dos series de híbridos, se realizó la síntesis usando la irradiación con microondas (MO) de acuerdo al Esquema 1.^{4,5} La evaluación citotóxica se realizó con el ensayo de MTT.⁶ La actividad antiinflamatoria se midió siguiendo las instrucciones del fabricante de kits de COX de la marca Cayman (No. 560131) y la actividad antioxidante se evaluó con los métodos de DPPH y ABTS.⁷



Esquema 1. Síntesis de la serie de híbridos de cumarina y derivados del ácido cinámico.

Tabla 1. Condiciones y rendimientos obtenidos en la síntesis de los híbridos **1a-d** y **2a-d** empleando MO.

Compuest o	Punt o de fusi ón (°C)	MO		Compuest o	Punt o de fusi ón (°C)	MO	
		Condicione s	Rendimient o %			Condicione s	Rendimient o %
1a	166.9	120°C, 4 min	42.2	2a	126	140°C, 25 min	90.0
1b	165	120°C, 8 min	64.6	2b	101	140°C, 25 min	47.0
1c	156	120°C, 10 min	19.5	2c	183	140°C, 20min	72.0
1d	167.5	140°C, 10 min	40.3	2d	142	140°C, 25 min	69.0

Los resultados de la evaluación citotóxica se muestran en la Tabla 2. La mayoría de los compuestos de la serie **1**, evaluados a una concentración de 50 μ M, provocaron una disminución notable de la viabilidad celular en todas las líneas de cáncer empleadas. Mientras que ningún compuesto de la serie **2**, mostró efecto citotóxico considerable (datos no mostrados). Esto nos llevó a determinar la CI₅₀ de todos los compuestos, en especial de la serie **1**, sobre las seis líneas celulares SW-620 de cáncer de colon, HeLa de cáncer cervicouterino, SKLU-1 de cáncer de pulmón, PC-3 de cáncer de próstata, MDA-MB-231 de cáncer de seno y K-562 de leucemia.

Tabla 2. Valores de CI₅₀ (μ M) de los híbridos **1a-d** y **2a-d** sobre líneas celulares de cáncer en una exposición de 48 h.

Clave	SW-620 (colon)	HeLa (cervicouterino)	SKLU-1 (pulmón)	PC-3 (próstata)	MDA-MB-231 (Seno)	K-562 (leucemia)
1a	28.46 ± 5.75	33.11 ± 8.98	43.43 ± 9.71	44.66 ± 5.39	95.95 ± 28.43	17.72 ± 10.77
1b	32.68 ± 12.87	16.16 ± 5.92	36.81 ± 15.43	> 120	65.27 ± 10.52	> 120
1c	49.53 ± 7.93	32.22 ± 14.19	36.66 ± 19.21	> 120	74.62 ± 10.78	> 120
1d	7.65 ± 2.21	3.72 ± 2.35	23.57 ± 4.96	> 120	53.65 ± 10.68	8.64 ± 3.12
2a	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120
2b	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120
2c	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120
2d	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120	> 120

Los resultados indicaron que, el híbrido **1d** fue el más activo, sobre todo en tres líneas celulares (HeLa, SW-620 y K-562); en menor grado, sobre las células SKLU-1, MDA-MB-231 y PC-3 (en orden decreciente de actividad citotóxica). Es importante mencionar que este compuesto contiene en su estructura tres grupos metoxilo. El resto de los híbridos presentaron menor que la correspondiente para el híbrido **1d**. Cabe resaltar que el híbrido **1a** presentó actividad citotóxica solo sobre PC-3, lo cual abre la posibilidad de diseñar otras moléculas con el mismo núcleo. Como podemos observar, también los valores de CI_{50} de los compuestos **1a** y **1b** son muy cercanos, en las células SW-620, SKLU-1 y MDA-MB-231 durante 48 h, lo que indica que la modificación en el patrón de sustitución del anillo aromático no mejoró la actividad citotóxica, al menos en esas líneas celulares. De modo general, en la línea celular HeLa, el efecto citotóxico fue mayor al obtenerse una CI_{50} de menor magnitud.

En lo que respecta a la evaluación antiinflamatoria, el compuesto más activo sobre COX-2 fue el **1b** con un porcentaje de inhibición del 29.40% a una concentración de 10 μ M. El celecoxib a la misma concentración inhibió en un 57.82%.

Por su parte, la evaluación de la capacidad atrapadora de radicales libres empleando las pruebas de decoloración de DPPH y ABTS, los compuestos de la serie **1** fueron inactivos, mientras que los de la serie **2** mostraron valores de CI_{50} relativamente altos entre 0.99 y 2 mM en DPPH y de 0.3 a 0.5 mM en ABTS.

CONCLUSIONES: Se obtuvieron los compuestos propuestos en rendimientos de bajos a moderados utilizando MO como fuente de energía. Los ensayos de la actividad citotóxica frente a seis líneas celulares arrojaron buenos resultados, la mayoría de los compuestos de la serie **1** fueron activos, destacando el compuesto **1d** y **1b** sobre las células HeLa, SW-620 y K-562, evidenciando que la trisustitución con grupos metoxilos es importante para la actividad citotóxica. La actividad antiinflamatoria fue modesta, al igual que su efecto antioxidante. Estos hallazgos nos alientan a seguir trabajando con este tipo de compuestos que en un futuro podrían ser potenciales fármacos para el tratamiento de cáncer cervicouterino.

Palabras claves: Cumarina, ácido cinámico, híbridos, citotóxico.

Bibliografía:

1. Lazar, C.; Kluczyk, A.; Kiyota, T.; Konishi, Y. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6973–6982.
2. Mueller-Schiffmann, A.; Sticht, H.; Korth, C. *BioDrugs.* **2012**, *26*, 21–31.
3. Bansal, Y. y Silakari, O. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *76*, 31–42.
4. Moodley, T.; Momin, M.; Mocktar, C.; Kannigadu, C.; and Koorbanally, N. A. *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 610–617.
5. El-Remaily, M. A. E. A. A. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1124–1130.
6. González-Sánchez, I.; Solano, J. D.; Loza-Mejía, M. A.; Olvera-Vázquez, S.; Rodríguez-Sotres, R.; Morán, J.; Lira-Rocha, A.; Cerbón, M. A., *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 2102–2110.
7. Palacios-Espinosa, J. F.; Arroyo-García, O.; García-Valencia, G.; Linares, E.; Bye, R.; Romero, I. *J. Ethnopharmacol.* **2014**, *151*, 990–998.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Desarrollo de inhibidores alostéricos de GSK-3 y su uso potencial para el tratamiento de enfermedades crónicas y neurodegenerativas

Ana Martínez Gil¹, Carmen Gil¹, **Julio Alberto Reyes Rodríguez**^{2,3}, María del Valle Palomo Ruiz¹, Daniel Ignacio Pérez Fernández¹, Concepción Pérez Martín²

¹Centro de Investigaciones Biológicas-CSIC, C. Ramiro de Maeztu 9, Madrid, España. C.P. 28040.

²Instituto de Química Medica-CSIC, C. Juan del Cierva 3, Madrid, España. C.P. 28006.

³Unidad Académica Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Carretera Zacatecas Guadalajara km 6, Ejido "La Escondida", Zacatecas, México. C.P. 98160.

jalberto.reyesrdz@uaz.edu.mx

Resumen

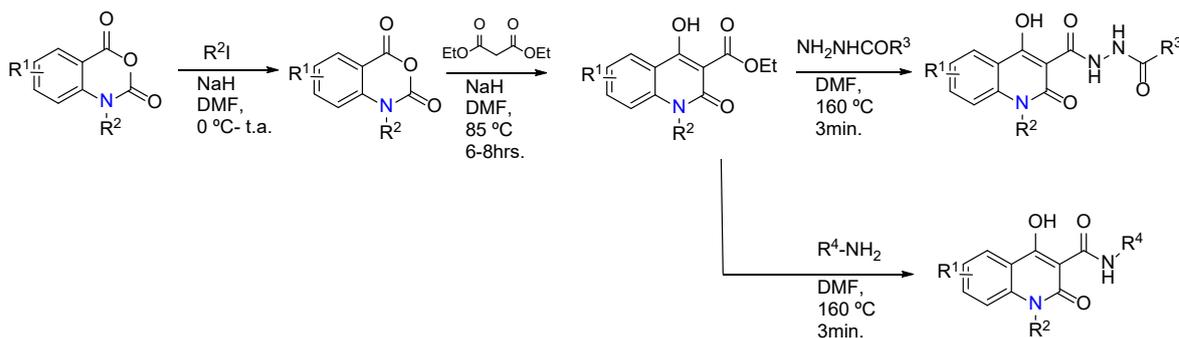
La enzima glicógeno sintasa quinasa 3 β (GSK-3 β) se ha convertido al día de hoy en el objetivo central de varias enfermedades no atendidas, tales como trastornos neuropsiquiátricos, atrofia muscular espinal, y también en enfermedades neurodegenerativas (EN) como el Alzheimer, ya que se ha encontrado una sobreexpresión GSK-3 β está correlacionada con procesos de neurodegeneración, excitotoxicidad, neuroinflamación y con la disminución de la capacidad neurogénica cerebral que conllevan este tipo de enfermedades. En el presente trabajo se han desarrollado pequeñas moléculas que permiten una sutil modulación de GSK-3 β (modulación alostérica), inhibiendo la sobreexpresión de esta enzima sin afectar sus funciones principales, lo cual las hace útiles para su uso en el tratamiento de enfermedades crónicas y neurodegenerativas.

Introducción

La glucógeno sintasa quinasa 3 β (GSK-3 β) es constitutivamente activa multifuncional serina / treonina quinasa implicada en diferentes vías fisiológicas como el metabolismo, ciclo celular, desarrollo y neuroprotección, y también, jugando un papel crucial en el desarrollo embrionario y en la infancia.¹ A su vez, una actividad sobreexpresada de GSK-3 β se encuentra implicada en varias enfermedades como diabetes, inflamación, cáncer, esclerosis lateral amiotrófica (ELA), enfermedades de Alzheimer y Parkinson, trastorno bipolar, distrofia miotónica tipo 1 (DM1). Y como consecuencia de esta implicación, en estudios de modelos animales los inhibidores de GSK-3 β han demostrado ser poderosas herramientas farmacológicas y emerger como una prometedora terapia efectiva para estas enfermedades graves.^{2,3} Además, datos recientes han demostrado que solo se necesita una modulación sutil y selectiva de la enzima para proporcionar un efecto seguro de recuperación de la homeostasis GSK-3 β sin interferir y/o modificar sus vías señalización celular.⁴ Este gran desafío se puede lograr considerando ligandos alostéricos que únicamente inhiban la actividad sobreexpresada de la enzima sin interferir en su función principal.

Metodología

Teniendo en cuenta que previamente se descubrió un primer inhibidor alostérico mediante proyección virtual de nuestra biblioteca química interna en GSK-3 β , fue elegido como prototipo⁵, y propusimos algunas modificaciones estructurales que nos permitirían para construir una relación estructura-actividad, confirmar este tipo de inhibición enzimática (alostérica), conservando el "scaffold" de 3-carboxamida-quinolina en todos los compuestos sintetizados. La síntesis de las dihidroquinolinas comienza con el anhídrido isotópico correspondiente, que se alquila en presencia de hidruro de sodio y la cadena de alquilo halogenada para introducir el sustituyente R2 en el nitrógeno heterocíclico (compuestos 2-12). Después, anhídridos alquilados (algunos fueron obtenidos de proveedores comerciales), son tratados con malonato de dietilo e hidruro de sodio para obtener las quinolinas 13-25. Finalmente, las quinolinas se transformaron con diferentes hidrazidas en solución para lograr los compuestos finales 26-62. Además, tres compuestos fueron preparados sin el grupo carbohidrazida, y fueron sintetizados a partir del carboxilato de quinolina correspondiente para obtener las amidas 63 y 64 y la hidrazida 65.



Resultados y discusión

A todos los compuestos sintetizados se les hizo en ensayo de inhibición enzimática de GSK-3 in vitro, y para corroborar el tipo de inhibición de estos nuevos compuestos, se seleccionaron los derivados 53 y 59 ya que presentaron valores IC_{50} inferiores al del compuesto de referencia 1, y fueron sometidos a diferentes estudios cinéticos para determinar su competencia con el ATP o con el sustrato utilizado en la reacción enzimática, así como también para averiguar su mecanismo de inhibición. Estos resultados confirman que las nuevas 3-carbohidrazida-quinolinás descritas aquí son también inhibidores alostéricos de GSK-3 β , teniendo un sitio de unión distinto al ATP y al sustrato, teniendo un mecanismo de inhibición alostérica similar a lo observado para el compuesto 1 previamente.⁵



El potencial terapéutico de algunos de estos moduladores posteriormente se probó en muestras de pacientes con distrofia miotónica congénita tipo 1 (CDM1) y pacientes con atrofia muscular espinal (SMA). Se encontró que el compuesto 53 mejora la miogénesis retrasada en los mioblastos CDM1, mientras que los compuestos 1 y 53 tienen propiedades neuroprotectoras en cultivos celulares derivados de SMA. Estos hallazgos sugieren que los moduladores alostéricos de GSK-3 β pueden utilizarse para el desarrollo futuro de fármacos para DM1, SMA y otras enfermedades crónicas donde una modulación de la sobreexpresión de la actividad de GSK-3 β tiene efectos terapéuticos.⁶

Conclusiones

GSK-3 β representa una diana farmacológica importante para muchas enfermedades humanas que aún no tienen alguna cura y/o algún tratamiento eficaz que permita mejorar la calidad de vida de quienes las padecen. Aquí, describimos una nueva familia de moduladores alostéricos selectivos de GSK-3 β con estudio estructural cuidadoso de su modo de enlace.⁷ Estos compuestos son capaces de modificar la flexibilidad del bucle de activación de GSK-3 β , induciendo un cambio sutil en la conformación del sitio activo, disminuyendo su actividad.

Referencias

1.- Niceta, M.; Stellacci, E.; Gripp, K. W.; Zampino, G.; Kousi, M.; Anselmi, M.; Traversa, A.; Ciolfi, A.; Stabley, D.; Bruselles, A.; Caputo, V.; Cecchetti, S.; Prudente, S.; Fiorenza, M. T.; Boitani, C.; Philip, N.; Niyazov, D.; Leoni, C.; Nakane, T.; Keppler-Noreuil, K.; Braddock, S. R.; Gillissen-Kaesbach, G.; Palleschi, A.; Campeau, P. M.; Lee, B. H.; Pouponnot, C.; Stella, L.; Bocchinfuso, G.; Katsanis, N.; Sol-Church, K.; Tartaglia, M. Mutations impairing GSK3-mediated MAF phosphorylation cause cataract,

deafness, intellectual disability, seizures, and a Down syndrome-like facies. *Am. J. Hum. Genet.* 2015,96, 816–825.

2.- Martínez, A. Preclinical efficacy on GSK-3 inhibitors: towards a future generation of powerful drugs. *Med. Res. Rev.* 2008, 28, 773–796.

3.- Palomo, V.; Martínez, A. Glycogen synthase kinase 3 (GSK-3) inhibitors: a patent update (2014–2015). *Expert Opin. Ther. Pat.* 2017, 27, 657–666.

4.- Martínez, A.; Pérez, D. I.; Gil, C. Lessons learnt from glycogen synthase kinase 3 inhibitors development for Alzheimer's disease. *Curr. Top. Med. Chem.* 2013, 13, 1808–1819.

5.- Palomo, V.; Soteras, I.; Pérez, D. I.; Pérez, C.; Gil, C.; Campillo, N. E.; Martínez, A. Exploring the binding sites of glycogen synthase kinase 3. Identification and characterization of allosteric modulation cavities. *J. Med. Chem.* 2011, 54, 8461–8470.

6.- V. Palomo, D.I. Pérez, C. Roca, C. Anderson, N. Rodríguez Muela, C. Pérez, J.A. Morales-García, J.A. Reyes, N.E. Campillo, A.M. Pérez-Castillo, L. Rubin, L. Timchenko, C. Gil, and A. Martínez., "Subtly modulating Glycogen Synthase Kinase 3 (GSK-3): allosteric inhibitors development and their potential for the treatment of chronic diseases", *J. Med. Chem.*, 2017, 60 (12), pp 4983–5001

7.- Martínez Gil, Ana, Gil Ayuso-Gontan, Carmen, Palomo Ruiz, Valle, Pérez Martín, Concepción, Pérez Fernández, Daniel I., Reyes Rodríguez Julio Alberto, "Moduladores de GSK-3 de naturaleza heterocíclica," Patente española, P201131582. PCT/ES2012/070672. WO/2013/045736



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Determinación *in silico* y evaluación experimental de la actividad pro-apoptótica de derivados éster de la perezona

Maricarmen Hernández-Rodríguez¹, Pablo I. Mendoza Sánchez¹, Elvia Mera Jiménez², M. Inés Nicolás Vázquez*¹, René Miranda Ruvalcaba¹

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán,

UNAM, Cuautitlán Izcalli, 54740, Estado de México, ²Laboratorio de Cultivo Celular, Escuela Superior de Medicina, IPN, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n. 11340, Ciudad de México. E-mail:

dra.hernandez.ipn@gmail.com

El cáncer es una de las principales causas de mortalidad en todo el mundo. Se ha demostrado que perezona activa la apoptosis en líneas celulares de cáncer. Por esta razón, en el presente trabajo, se realizaron estudios *in silico* e *in vitro* para diseñar nuevos derivados de perezona. Los ésteres diseñados se sometieron a estudios de docking con proteínas MDM2 y PARP-1, los compuestos C4 y C12, (angelato de hidroxiperezona y perezona, respectivamente) fueron sintetizados y evaluados en líneas celulares de cáncer, mostrando una mayor potencia en comparación con perezona. En conclusión, C4 y C12 son ejemplos de fármacos diseñados empleando estudios computacionales con actividad biológica. Agradecimiento: DGAPA por el apoyo para realizar la estancia posdoctoral. Supercómputo-Miztli-DGTIC-UNAM. LANCAD-UNAM-DGTIC-165

1. Introducción

El cáncer es una de las principales causas de mortalidad en todo el mundo. Esta enfermedad crónica es caracterizada por la proliferación incontrolada de células que adquieren la capacidad de establecer metastasis. Las células cancerígenas incluyen generalmente modificaciones como mutaciones y deleciones, anormalidades que dan como resultado la pérdida de la función de genes supresores de tumores y/o la activación de oncogenes [1]. De forma general, los fármacos anticancerígenos actúan frenando la proliferación y el crecimiento celular. Estos fármacos, actúan mayoritariamente sobre células malignas, sin embargo, también afectan células sanas.

Debido a lo anterior, en recientes años, diversos grupos de trabajo se han enfocado en el diseño y evaluación de nuevos fármacos con potencial actividad como anti-cancerígenos. En este sentido, el uso de productos naturales ha recibido atención considerable, por lo que la búsqueda de metabolitos secundarios con actividad biológica y el diseño de derivados representan una fuente importante para el descubrimiento de nuevos fármacos.

Perezona (terpenoide aislado de las plantas del género *Acourtia*) y su isómero sintético; isoperezona (Figura 1), son capaces de inducir apoptosis en líneas celulares de leucemia mieloide crónica humana (K-562), cáncer de próstata (PC-3), cáncer de colon (HCT-15), cáncer de pulmón (SKLU-1) [2]. Por esta razón, el objetivo de este estudio fue realizar estudios *in silico* y experimental para diseñar y evaluar nuevos derivados de perezona.



Figura 1. Estructura química de perezona e isoperezona

2. Metodología

2.1. Determinación del posible blanco farmacológico que explique la actividad anticancerígena de la perezona e isoperezona.

Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva para definir, con base en las características químicas de la perezona e isoperezona las potenciales proteínas blanco.

2.2. Realización estudios de acoplamiento molecular (docking) de los posibles blancos farmacológicos con la finalidad de seleccionar aquellos que presenten mayor afinidad.

Una vez seleccionados los posibles blancos farmacológicos, se realizaron estudios de acoplamiento molecular empleando las estructuras de perezona e isoperezona, validando el método, mediante la realización de estudios de docking con compuestos inhibidores para cada proteína. Los compuestos en estudio se dibujaron empleado ChemBioDraw Ultra 12.0. La geometría fue pre-optimizada utilizando Hyperchem (Versión 6.0, Hypercube, EE.UU.), a un nivel de mecánica molecular. Posteriormente, la optimización completa se realizó utilizando el programa Gaussian 09 [3]. Las moléculas de agua y otros ligandos se eliminaron de las estructuras de las proteínas obtenidas del Protein Data Bank [4]. Se empleó AutoDock Tools 1.5.2 para preparar el docking ciego centrado en la proteína. El Algoritmo Genético Lamarckiano fue utilizado para realizar la búsqueda con una población inicial de 100 posiciones aleatorias empleando el programa AutoDock 4.4. [5]

2.3. Realización de simulaciones de Dinamica Molecular (DM) del complejo blanco farmacológico-perezona, blanco farmacológico-isoperezona

Las simulaciones de DM del complejo blanco farmacológico-perezona y farmacológico-isoperezona se realizaron empleando el programa NAMD [6]. Para ese objetivo, se determinó la topología y parametrización de la perezona/isoperezona empleando el servidor SwissParam [7].

2.4. Cribado de una familia de ésteres derivados de la perezona e isoperezona empleando estudios de docking y selección de los candidatos más promisorios.

Una vez seleccionados los blancos farmacológicos, se realizaron estudios de docking con una familia de ésteres derivados de perezona, isoperezona e hidroxiperezona. para seleccionar los candidatos más promisorios, tomando en cuenta el ΔG , así como el modo de unión. Los estudios de docking se realizaron de acuerdo a la metodología previamente descrita. Los compuestos seleccionados fueron sintetizados, purificados y caracterizados en colaboración con un estudiante de maestría en Ciencias Químicas de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

2.5. Realizar la evaluación de la citotoxicidad de los compuestos seleccionados.

Se realizó la evaluación de la citotoxicidad empleando las líneas celulares K-562 y MCF-7 así como células sanas (control). Dichas determinaciones se realizaron mediante ensayo con sulforodamina B.

3. Resultados

3.1. Realización estudios de acoplamiento molecular (docking) de los posibles blancos farmacológicos con la finalidad de seleccionar aquellos que presenten mayor afinidad.

Tabla 1. Valores de ΔG obtenidos mediante estudios de acoplamiento entre los compuestos estudiados y las proteínas seleccionadas

	Bcl-2	Bcl-XL	MD M2	mTOR	Proteosoma	HDAC-8	PARP-1
Perezona	-6.05	-5.70	-8.35	-5.75	-5.45	-8.99	-8.64
Isoperezona	-6.21	-5.64	-8.62	-5.82	-5.03	-8.97	-8.83
Referencia	-	-	-6.78	-8.21	-7.75	-7.71	-6.8
	15.38	11.24					

Cinco proteínas localizadas en el citoplasma: Bcl-2, Bcl-XL, MDM2, mTOR, proteosoma y dos proteínas ubicadas en el núcleo: HDAC-8) y PARP-1 fueron seleccionadas para los estudios de docking. Los valores de ΔG obtenidos se resumen en la Tabla 1; perezona e isoperezona exhiben mayor afinidad por las proteínas

MDM2, HDAC-8 y PARP-1 en comparación de las proteínas relacionadas con BCL-2, mTOR y proteasoma, inclusive con valores de ΔG menores en comparación con los compuestos de referencia empleados, mostrando su alta afinidad. De acuerdo a dichos resultados, se seleccionaron los complejos isoperezona-MDM2, perezona-HDAC8, isoperezona-PARP-1, para realizar simulaciones de DM.

3.2. Realización de simulaciones de dinámica molecular (DM) del complejo blanco farmacológico-perezona, blanco farmacológico-isoperezona

De acuerdo a los estudios de DM, fue posible determinar que las interacciones establecidas en los complejos isoperezona-MDM2 e isoperezona-PARP-1 son estables, inclusive la presencia de los compuestos favorece que las proteínas alcancen la convergencia en comparación con las proteínas solas, con valores de RMSD menores, como se muestra en la Figura 1. Además, las interacciones establecidas con los residuos Ile19, Gln18, leu54, Hys96 e Ile99 en la proteína MDM2, además de Glu327, Gly202, Ala237, Hys248, Arg204, Ser203, Hys201, Phe236 y Tyr235 en PARP-1 se mantuvieron durante 50 ns de las simulaciones MD, de esta manera, permitiendo establecer que los posibles blancos farmacológicos de los compuestos en estudio están representados por las proteínas PARP-1 y MDM2.

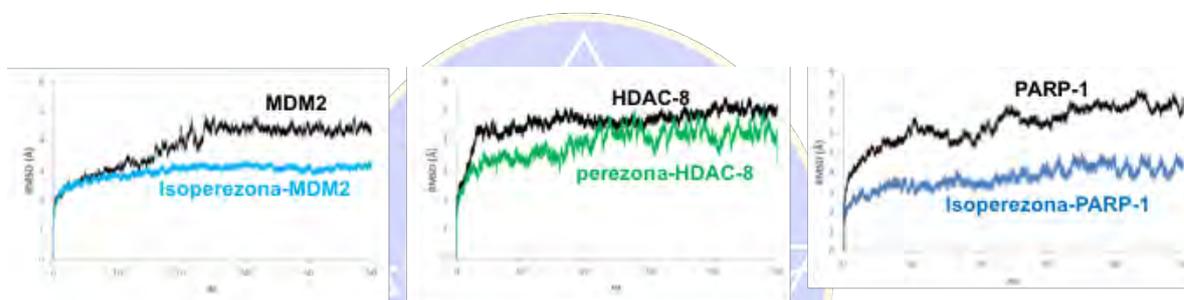


Figura 2. Resultados de las simulaciones de DM de los complejos proteína-ligando seleccionados de acuerdo a los estudios de docking.

3.3. Cribado de una familia de ésteres derivados de la perezona e isoperezona empleando estudios de docking y selección de los candidatos más promisorios.

Se diseñaron 15 compuestos derivados ésteres de perezona, isoperezona e hidroxiperezona. La familia de derivados se sometió a estudios de docking con las proteínas en estudio (MDM2 y PARP1) para seleccionar el compuesto más prometedor. De acuerdo con estos resultados, los compuestos C4 (MDM2 $\Delta G = -8.92$ Kcal / mol y PARP1 $\Delta G = -9.67$ Kcal / mol) y C12 (MDM2 $\Delta G = -7.65$ Kcal / mol y PARP1 $\Delta G = -8.48$ Kcal / mol) resultaron ser los mejores candidatos debido a su alta afinidad con ambas proteínas. La estructura y las interacciones establecidas para los complejos compuesto-proteína se muestran en la Figura 3. Ambos compuestos fueron sintetizados y caracterizados mediante estudios de espectroscopía.

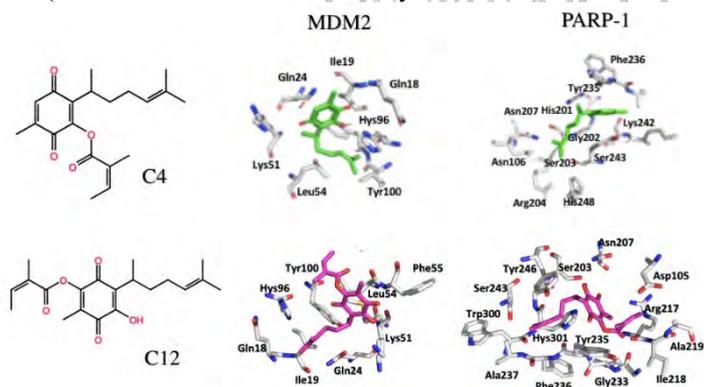
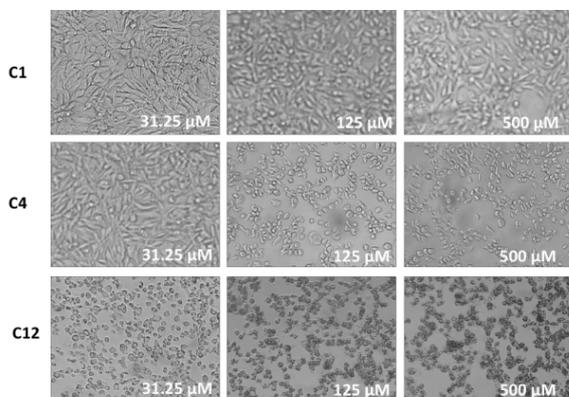


Figura 3. Estructuras de los compuestos seleccionados e interacciones establecidas con MDM2 y PARP-1 obtenidos por estudios de docking.

3.4. Realizar la evaluación de la citotoxicidad de los compuestos seleccionados

Los compuestos seleccionados mediante estudios de docking fueron evaluados *in vitro* en líneas celulares de leucemia (K562) y cáncer de mama (MCF-7). El compuesto 4 y el compuesto 12 mostraron una concentración inhibitoria (IC_{50}) menor (K562 IC_{50} = 4.4 μ M, MCF-7 IC_{50} = 0.12 μ M y K562 IC_{50} = 8.07 μ M, MCF-7 IC_{50} = 10.55 μ M respectivamente), en comparación con perezona (C1) (K562 IC_{50} = 9.22 μ M y MCF-7 IC_{50} = 305.95 μ M) en



ambas líneas celulares de cáncer, como se muestra en la Figura 4. Además dichos compuestos no presentaron toxicidad importante en los cultivos de fibroblastos (células sanas), determinando su IC_{50} = > 500 μ M

Figura 4. Microscopia de fase invertida de cultivos de la línea celular MCF-7 en presencia y ausencia de diferentes concentraciones de los compuestos en estudio.

4. Conclusión

Los compuestos 4 y 12 son ejemplos de fármacos diseñados empleando estudios computacionales con actividad biológica.

5. Bibliografía

1. Gronbaek K, Hother C, Jones PA (2007) AP MIS, 115, 1039-1059.
2. Concepción Lozada M, Soria-Arteche O, Ramírez Apan MT, et al. (2012) Bioorg Med Chem, 20, 5077-5084.
3. Qinghua C, Yun M, Jaramillo M (2007) A map of human cáncer signaling. Mol Syst Biol, 3, 152.
4. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. (1998) Gaussian098 Revision D.01 A.7. Gaussian Inc, Pittsburgh, P.A.
5. <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>
6. Morris GM, Goodsell DS, Halliday RS, et al (1998) J Computat. Chem, 19, 1639-1662.
7. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>
8. <http://www.swissparam.ch/>

Agradecimientos: MHR agradece a DGAPA por el apoyo económico para realizar la estancia posdoctoral. Supercómputo-Miztli-DGTIC-UNAM. LANCAD-UNAM-DGTIC-165

“La química nos une”

Estudio *In Silico* de cinco glaucólidas D y E.

María Guadalupe Rodríguez Suárez, Zuleyma Selene Ortega Gaytán, **Maricarmen Hernández Rodríguez**, Benjamín Velasco Bejarano, René Miranda Ruvalcaba, María Inés Nicolás Vázquez*.

¹Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54714.

Correos: nicovain@yahoo.com.mx y dra.hernandez.ipn@gmail.com

Resumen

Las glaucólidas D (D1 y D2) y E (E1, E2 y E3) presentan gran semejanza estructural con lactonas sesquiterpénicas. A este tipo de compuestos se le atribuye actividad biológica variada. Para el desarrollo del presente proyecto se emplearon programas predictivos para obtener información respecto a las propiedades y espectro de actividad biológica de las moléculas, así como programas cuánticos para entender la reactividad de estas. Dado lo anterior se encontró que las cinco glaucólidas tienen mayor probabilidad de poseer actividad como antineoplásicos, ya que presentaron alta afinidad hacia la proteína NF- κ B, siendo la G1 la que exhibió menor ΔG , todas podrán ser capaces de atravesar la membrana celular. Agradecimiento: Supercómputo-Miztli-DGTIC-UNAM. LANCAD-UNAM-DGTIC-165

Introducción

Las lactonas sesquiterpénicas constituyen un grupo importante de productos naturales y debido a ello se les atribuye actividad biológica variada como: citostáticas, antihepatotóxicas, alergénicas, espasmolíticas y antiinflamatorias, entre otras. Por tal motivo se hace necesario un estudio con el cual se corroboren dichas propiedades ya que esto podría posicionar a tales moléculas como buenos candidatos a estudios farmacológicos.

Dado lo anterior, se recurre al uso de métodos predictivos computacionales capaces de brindarnos información confiable respecto a las propiedades y espectro de actividad biológica de la molécula.

Objetivo

El objetivo de este trabajo fue determinar las propiedades moleculares a nivel cuántico, docking y empírico de una serie de cinco glaucólidas D (G3 y G4) y E (G1, G2 y G5); para relacionarlo con su posible actividad como anticancerígenos (*In silico*).

Metodología teórica

- Métodos predictivos computacionales. Servidor molinspiration, empleado para obtener propiedades fisicoquímicas, así como la actividad biológica de las glaucólidas. Servidor PASS, herramienta que permitió realizar la predicción del efecto farmacológico de las moléculas en estudio.
- Análisis conformacional de las cinco moléculas glaucólidas, empleando el nivel de teoría mecánica molecular mediante el uso del programa Spartan16, de este análisis se obtuvo el conformero más estable de cada sistema químico bajo estudio.
- Métodos cuánticos. Optimización de la geometría a nivel de teoría de funcionales de densidad, empleando el funcional híbrido B3LYP y el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p), usando el programa Gaussian09. Fueron determinados los orbitales moleculares frontera, identificados por sus siglas en inglés como orbital ocupado de más alta energía (HOMO) y orbital vacío de más baja energía (LUMO), y el mapa de potencial electrostático (MPE).
- Estudios de acoplamiento molecular (docking), empleando el programa Autodock 4.2.

Resultados y discusión

El análisis de las glaucólidas en molinspiration, Figura 1, permitió el cálculo de propiedades y predicción de actividad biológica, datos reportados en la Tabla 1. En ésta se observa que las moléculas estudiadas cumplen con los criterios de la regla de los 5 de Lipinski. Todas poseen un coeficiente de partición ($\log P$) ≤ 5 , peso molecular (PM) ≤ 500 g/mol, número de aceptores de enlaces de hidrógeno (nOH) ≤ 10 y número de donantes de enlaces de hidrógeno ($nOHNH$) ≤ 5 . Las moléculas más hidrofóbicas fueron las glaucólidas G1 y G2. Es relevante mencionar que esta propiedad afecta la absorción del fármaco, la biodisponibilidad, las interacciones hidrofóbicas fármaco-receptor, el metabolismo de las moléculas, así como su toxicidad.

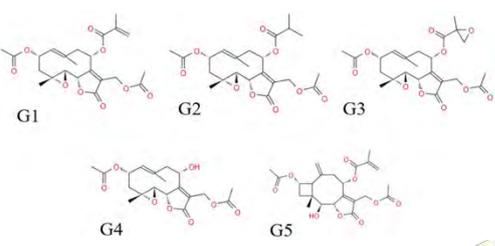


Tabla 1. Propiedades de las glaucólidas

	Molécula				
	G1	G2	G3	G4	G5
LogP	3.33	3.26	2.41	1.64	2.78
PM	448.47	450.48	464.47	380.39	448.47
nOH	9	9	10	8	9
nOHNH	0	0	0	1	1

Figura 1. Moléculas glaucólidas G1, G2, G3, G4 y G5 modeladas en molinspiration.

La predicción de la actividad farmacológica se realizó empleando el servidor PASS.

Dicho servidor predice más de 300 efectos farmacológicos y mecanismos bioquímicos tomando en cuenta la fórmula estructural de una sustancia. El resultado de la predicción muestra las actividades biológicas con los valores de probabilidad, donde Pa representa la probabilidad de que el compuesto presente la actividad y Pi que no presente la actividad. Los valores obtenidos para las glaucólidas en estudio se muestra en la Tabla 2, determinando que todas las moléculas en estudio pueden de tener actividad como anti-neoplásicos y citostáticos, siendo el posible mecanismo de acción, la inhibición del factor de transcripción NFκB.

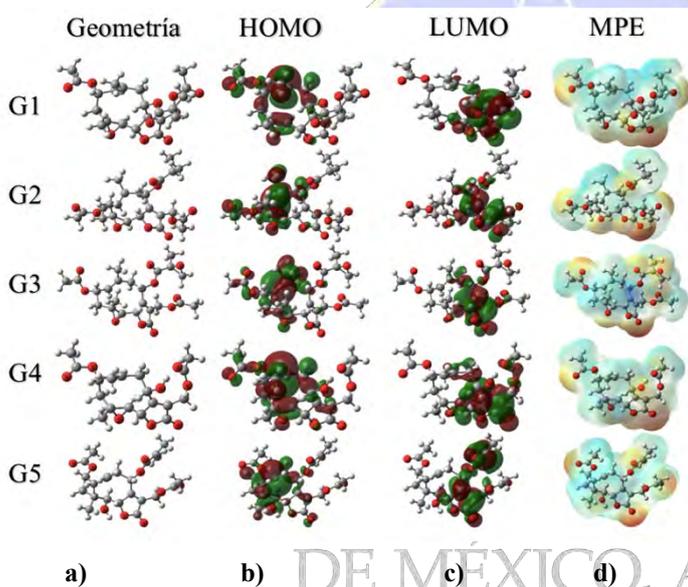
Tabla 2. Predicción de la actividad farmacológica de las glaucólidas

	Molécula									
	G1		G2		G3		G4		G5	
	Pa	Pi	Pa	Pi	Pa	Pi	Pa	Pi	Pa	Pi
Antineoplásico	0.946	0.004	0.934	0.004	0.954	0.004	0.935	0.004	0.937	0.004
Citostático	0.927	0.003	0.777	0.008	0.744	0.008	0.898	0.004	0.861	0.005
Inhibidor de NFκB	0.891	0.001	0.702	0.002	0.743	0.002	0.722	0.002	0.901	0.001
Agonista de la apoptosis	0.834	0.006	-	-	-	-	0.803	0.008	-	-

Tabla 3. Energías de orbitales moleculares HOMO, LUMO y GAP.

Molécula	HOMO (Hartrees)	LUMO (Hartrees)	GAP (eV)
G1	-0.2713	-0.0772	5.2815
G2	-0.2729	-0.0764	5.3462
G3	-0.2704	-0.0817	5.1348
G4	-0.2651	-0.0710	5.2815
G5	-0.2700	-0.0774	5.2393

Una de las propiedades químicas importantes de las moléculas para predecir su reactividad, son los orbitales HOMO y LUMO, Figura 2-b-c. El orbital HOMO, Figura 2-b, actúa como donador del par electrónico cuando una molécula actúa como base de Lewis, mientras que el orbital LUMO, Figura 2-c, actúa como aceptor del par electrónico cuando lo hace como ácido de Lewis. La distribución y energía de los orbitales, determina la estabilidad. De acuerdo con las energías de los orbitales HOMO y LUMO se obtiene el GAP para cada molécula, como se muestra en la Tabla 3, encontrando que el menor GAP corresponde a G3, esto indica que podría presentar una mayor transición electrónica y por lo tanto ser menos estable.



El MPE (Figura 2-d) es útil en la predicción de reactividad de una molécula. Mediante un código de colores, se visualizan regiones con alta densidad electrónica (rojo) o por regiones con menor densidad electrónica (azul). Las propiedades moleculares HOMO, LUMO y MPE, fueron determinadas a partir de las estructuras químicas optimizadas, Figura 2-a.

En la Tabla 4, los átomos de oxígeno e hidrógeno mostraron datos de -51.8 a -61.1 y +32.6 a +45.0 kcal, respectivamente.

Figura 2. a) Geometría optimizada, b) Orbital HOMO, c) orbital LUMO

y d) MPE de las glaucólidas.

Tabla 4. Datos obtenidos del mapa de potencial electrostático.

Molécula	Energía (kcal/mol)	
	H	O
G1	+36.6	-58.2
G2	+32.7	-59.6
G3	+45.0	-55.0
G4	+38.3	-61.1
G5	+32.6	-51.8

Debido a que se determinó que los compuestos en estudio pueden presentar actividad como antineoplásicos y que esta actividad podía estar mediada por la interacción con el factor de transcripción NF-κB, se realizaron estudios de acoplamiento molecular (docking) con las glaucólidas en estudio y un inhibidor de NF-κB con la finalidad de validar el método. La Tabla 5 muestra las energías de unión y los aminoácidos de interacción obtenidos de los estudios de docking, donde se puede observar que las moléculas en

estudio se unen con alta afinidad a NF-κB, especialmente con los residuos del sitio catalítico, que resultan importantes para la inhibición de dicha enzima, siendo G1 el compuesto que exhibió mayor afinidad. El modo de unión y las interacciones establecidas con G1 se muestran en la Figura 3. Los resultados obtenidos adquieren importancia, ya que se ha reportado que productos naturales pertenecientes al grupo de las

lactonas, presentan actividad como antineoplásicos, mediante la interacción con el factor de transcripción NF- κ B.

Tabla 5. Resultados de estudios de acoplamiento molecular de las glaucólidas en estudio con NF- κ B

Molécula	ΔG (kcal/mol)	a.a interacción
G1	-8.45	Pro62, Ser62, His64, Gly65, Gly113, Val12, Lys114, Asn136, Gly138, Leu140.
G2	-8.23	Gly61, Pro62, Ser63, His64, Arg56, Gly65, Asn136, Gly113, Val112, Lys114, Ile139, Ile138, Leu140
G3	-7.72	Pro62, Ser63, His64, Gly65, Gly113, Val112, Gly138, Asn136, Phe53, Leu111, Leu140
G4	-7.42	Pro62, Ser63, His64, Gly65, Gly113, Val112, Ile139, Gly138, Cys116, Leu111, Leu140
G5	-8.41	Pro62, Ser63, His64, Arg56, Gly113, Val112, Ile139, Gly138, Leu137, Phe53, Leu140

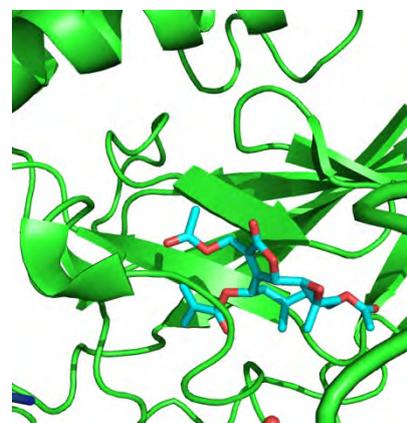


Figura 3. Modo de unión de G1 con NF- κ B

Conclusiones

Las cinco moléculas glaucólidas cumplen con la regla de Lipinski lo que indica que serán capaces de atravesar la membrana celular. La glaucólida G3 presenta el menor gap, de 5.1348 eV, por lo tanto, se le considera menos estable dado que puede presentar mayor transición electrónica. De acuerdo con el MEP, una deficiencia electrónica con +45.0 kcal es para el átomo de hidrógeno, H8 de la glaucólida G3, mientras que una mayor densidad electrónica la presenta el átomo de oxígeno O12 de G4 con -61.1 kcal. Todas las glaucólidas presentan alta probabilidad de poseer actividad como antineoplásicos, ya que presentaron alta afinidad por la proteína NF- κ B.

Agradecimientos

Supercómputo-Miztli-DGTIC-UNAM. LANCAD-UNAM-DGTIC-165

Referencias

Velasco Bejarano B. (2002) "Reacciones de ciclación *in vitro*, en medio ácido, de las glaucólidas D y E." UNAM. Edo. de México.

Programa *GaussView 5.0.8*: Visualizador. www.gaussian.com

Programa *Gaussian09* Revision A.02 (2009)

Lipinski CA, Lombardo F, Dominy BW, Feeney PJ (2001) Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 46, 3-26.

Diseño y síntesis de nuevos derivados del bencimidazol con potencial actividad antimicrobiana

Rogelio Jiménez-Juárez,¹ Blanca Estela García-Pérez¹

¹ Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamentos: Química Orgánica y Microbiología, Prol. De Carpio y Plan de Ayala s/n, col. Santo Tomás, C.P. 11340, Del. Miguel Hidalgo, CDMX, México. rogeliojj@gmail.com.

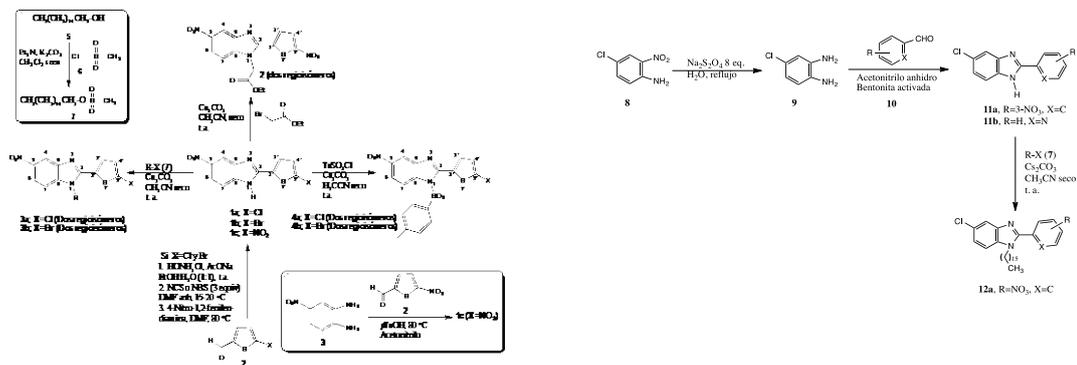
Los bencimidazoles son muy importantes en química medicinal porque se ha observado que dependiendo del sitio, grado de sustitución, así como de las propiedades eléctricas de los grupos, puede mostrar actividad biológica diversa. Hace algunos años hemos estado trabajando sobre el diseño y la síntesis de nuevos bencimidazoles sustituidos con grupos aceptores y se ha determinado su actividad contra *Mycobacterium tuberculosis*, tanto en la cepa de referencia Hv37, como en cepas resistentes en estudios *in vitro*. También se ha modificado la estructura de bencimidazoles activos con el propósito de conferir a la estructura propiedades lipofílicas y mayor afinidad a la pared celular de la bacteria. Los resultados obtenidos sobre actividad antimicobacteriana muestran una tendencia prometedora.

Introducción

En el reporte del 2017¹, la OMS informó que la tuberculosis es la primera enfermedad infecciosa en el mundo por arriba de VIH/SIDA, siendo una de las diez causas de muerte en el mundo con 1.67 millones de casos, de los cuales 370,000 son tb-HIV-positivo, y 10.4 millones de nuevos casos. La enfermedad se potencia con pacientes inmunocomprometidos^{1,2} como HIV positivos, diabéticos, cáncer, fumadores y alcohólicos. Además, debido a múltiples razones como: graves efectos secundarios, tratamientos largos (mayores a seis meses), mala prescripción y vigilancia de los tratamientos, escasez de medicamentos apropiados, entre otras, han causado la aparición de cepas resistentes como: multidrogo-resistente, extremadamente drogo-resistente y totalmente drogo-resistente, que dificultan los tratamientos. México tiene alto grado de personas con sobrepeso que podrían convertirse en pacientes con problemas metabólicos (diabetes) y posiblemente en riesgo de tuberculosis en corto plazo. Debido a esto, existe la urgente necesidad de desarrollar nuevos candidatos a medicamento con actividad antimicobacteriana eficiente, rápida y segura para un mejor y más digno tratamiento para los enfermos con tuberculosis. La contribución presenta los resultados obtenidos sobre la síntesis y evaluación de nuevos bencimidazoles 2- y 1,2-sustituidos con grupos polares con el propósito de favorecer interacciones no covalentes entre los compuestos y entes polares, como la pared celular de la bacteria y disolventes polares, para facilitar la realización de los bioensayos.

Parte experimental

Los derivados de bencimidazol fueron sintetizados como se muestra en el Esquemas 1 y se caracterizaron por los métodos usuales: FT-IR, RMN y HR-MS. La evaluación antimicobacteriana se realizó usando el bioensayo fluorométrico Alamar-Azul.



Esquema 1. Síntesis de bencimidazoles con actividad antimicobacteriana.

Resultados

Los bencimidazoles fueron caracterizados por los métodos usuales: FT-IR, RMN y HR-MS. Con la excepción de los bencimidazoles **11a** y **11b** que han sido reportados previamente, los otros son nuevos. Los resultados espectroscópicos y espectrométricos obtenidos de las diferentes técnicas confirmaron las estructuras propuestas para todos los compuestos. Los demás son moléculas nuevas. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 1, la mayoría de las moléculas analizadas presentaron buena actividad antimicrobiana, con rangos entre 3.125 a 12.5 µg/ml. Es interesante notar que aquellas moléculas a las que químicamente se les modificó con una cadena hidrocarbonada, disminuyeron notablemente su actividad biológica comparada con la molécula homóloga sin dicha cadena hidrocarbonada.



H37Rv Mtb viable v no viable

Tabla 1. MIC de bencimidazoles determinadas por el bioensayo fluorométrico Alamar-Azul. Las MICs determinadas están expresadas en microgramos por mililitro (µg/mL) y en nanomoles (nM).

Estructura	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> MIC µg/mL(nM)				
	H37-Rv ¹	H37Rv-ER ²	H37Rv-IR ³	H37Rv-RR ⁴	H37Rv-SR ⁵
	3.125-6.25 (11.2-22.4)	6.2 5(22.4)	6.25 (22.4)	6.25 (22.4)	6.25 (22.4)
	3.125-6.25 (9.6-20)	3.125 (9.6)	1.56 (4.8)	3.125 (9.6)	6.25 (20)
	100(198)	25 (49.7)	25 (49.7)	100 (198)	50 (99.4)
	>50(182)	25 (45.7)	25 (45.7)	100 (182)	>50 (182)
	6.25 (22.8)	6.25 (22.8)	6.25 (22.8)	6.25 (22.8)	3.125 (11.4)
	>50(201)	>50 (201)	>50 (201)	>50 (201)	>50 (201)
	3.125-12.5 (10-54.6)	50 (218)	3.125 (13.6)	50 (218)	3.125 (13.6)
	0.78 (3.02)	-	-	-	-

ER, Resistente a etambutol; IR, Resistente a isoniazida; RR, Resistente a rifampicina; SR, Resistente a estreptomina

Conclusiones

Los bencimidazoles con MIC pequeñas son polares y están sustituidos con grupos aceptores, siendo **1c** el más activo el cual tiene dos grupos nitros. La actividad de los bencimidazoles tiene similar tendencia con la polaridad y la presencia de grupos aceptores. Los resultados obtenidos nos animan a continuar la exploración de nuevas drogas.

Bibliografía

1. <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/259366/9789241565516-eng.pdf;jsessionid=DDAE37BF89E2F00848F9ECFA6C323E36?sequence=1>
2. N Shruthi, Boja Poojary, Vasantha Kumar, Mumtaz Mohammed Hussain, Vaishali M Rai, Vinitha, R pai, Mahina Bhat and B C Revannasiddappa. *RSC Adv* **2016**, *6*, 8303-8316



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Diosgenina y 26-hidroxidiosgenina promueven el desarrollo de los ovarios y útero de la rata Wistar

Javier García Castañeda^{1*}, Jazmín Ciciolil Hilario Martínez², Isabel Martínez¹, Jesús Sandoval Ramírez² y Félix Luna^{1&}

¹Facultad de Ciencias Químicas (Laboratorio de Neuroendocrinología), BUAP. Ciudad Universitaria. Puebla. Pue. C.P.72592.

²Facultad de Ciencias Químicas (Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales), BUAP. Ciudad Universitaria. Puebla. Pue. C.P.72592.

*javieraxia@hotmail.com, &felix.luna@correo.buap.mx

Resumen

La diosgenina (DG) es una sapogenina esteroidea con actividad antiinflamatoria y reguladora del ciclo celular. En este trabajo se reporta la evaluación del efecto farmacológico agudo de la DG y la 26OH-Diosgenina (26OH-DG), a dosis de 50 µg/kg por 3 días, sobre el desarrollo del útero, el desarrollo folicular y la ovulación de la rata Wistar con ciclos estrales (CE) regulares. Se determinó que la DG aumenta el desarrollo del endometrio y miometrio en el diestro y proestro, aumenta el desarrollo de los folículos y el número de cuerpos lúteos en los ovarios. Contrariamente, la 26OH-DG no tuvo efecto. Estos resultados sugieren que, en el útero, la DG tiene efecto anabólico y en los ovarios estimula el desarrollo folicular y la ovulación. Inferimos que la DG puede ser un agente para reestablecer o amortiguar el envejecimiento del sistema reproductor.

Introducción

La DG es usada como materia prima para la obtención de hormonas esteroideas como el estradiol, progesterona y cortisona; también se ha usado como antiinflamatorio (Manivannan et al., 2013) y en terapias de reemplazo hormonal (Benghuzzi et al., 2003). Además, inhibe la hiperplasia, hipertrofia y la proliferación de las células por apoptosis (Cai et al., 2014; Chun et al., 2014; Ghezali et al., 2014;). Estas respuestas celulares ocurren por la transcripción de genes que codifican diversos mensajeros químicos que a su vez modulan el crecimiento de los órganos, la angiogénesis, la circulación de la sangre y el aporte de nutrientes, son procesos fisiológicos que dependen de las hormonas esteroideas y peptídicas del eje hipotálamo-hipófisis-ovarios que culminan con la ovulación y la implantación del blastocisto en el útero. Previamente mostramos que al administrar a ratas DG o 26OH-DG a diferentes dosis (0.1, 1, 2 y 4 mg/Kg, ip) hubo atresia y disminuyó el desarrollo folicular ovárico y el desarrollo del útero (Hilario-Martínez et al., 2015). El objetivo de este proyecto fue probar el efecto farmacológico agudo de la DG y la 26OH-DG, sobre el desarrollo del útero, el desarrollo de los folículos ováricos y la ovulación de la rata Wistar con diferentes intervalos de latencia.

Metodología

Se emplearon ratas Wistar de 80-200 g de peso, provenientes del bioterio "Claude Bernard" de la BUAP, mantenidas bajo condiciones estándar: 20±2°C, fotoperiodos de luz-oscuridad de 12 horas, humedad del 50% y a libre acceso al alimento y el agua. El seguimiento del ciclo estral (CE) de las ratas se efectuó por citología vaginal, entre las 8:00-9:00. Las muestras fueron teñidas por H&E y analizadas bajo microscopio para conocer la fase del CE en el que encontraban las ratas; se tomaron fotografías, mismas que se guardaron en PC. Previo a la administración del vehículo (SSI, 0.9%), DG o 26OH-DG (50 µg/kg), registramos dos CE consecutivos (4 días), mismos que sirvieron para incluir a las ratas de manera aleatoria en los diferentes grupos experimentales (n=8). Posteriormente seguimos con el registro del CE para determinar el momento del sacrificio y obtener las muestras. Usamos suspensiones estándar de DG o 26OH-DG de 1.0 mg/ml. Las sustancias se disolvieron en 10µl de alcohol etílico absoluto, posteriormente en SSI al 0.9%, siendo la concentración de alcohol etílico del 1%, mismas que fueron almacenadas a 4 °C, bajo oscuridad. Antes de

la administración, las suspensiones se diluyeron hasta 100 µg/ml. Se aplicaron dosis (50 µg/kg) por 3 días consecutivos en el metaestro (ME), diestro (D) y proestro (P) entre las 8:00-10:00 h y las muestras fueron obtenidas en el D, P y E posteriores al tratamiento. Para el sacrificio, las ratas fueron colocadas en cámara CO₂ e inmediatamente después perfundidas por vía intracardiaca con SSI por 20 minutos y después con buffer de fosfatos-paraformaldehído al 4% por otros 20 min. Posteriormente el útero y los ovarios se disecaron y se obtuvo el peso húmedo. Los órganos se mantuvieron en paraformaldehído hasta su inclusión en parafina. Los ovarios y segmentos del útero de un centímetro se deshidrataron en alcohol a concentración creciente (70, 80, 96 y 100%), después se colocaron en xileno, parafina líquida y finalmente se realizaron los bloques de parafina. Posteriormente se realizaron cortes histológicos de 5µm de espesor que se tiñeron con H&E. Los cortes se observaron en un microscopio de campo claro, y se capturaron fotografías con una cámara acoplada al microscopio. Posteriormente medimos el espesor de la mucosa, miometrio y endometrio con el software Motic 2.0. En los cortes de ovarios contamos los folículos secundarios y terciarios sanos y atrésicos.

Resultados

En el peso corporal de las ratas administradas con la DG o con 26OH-DG no se modificó en relación con las ratas del grupo administradas con el vehículo (Tabla 1), mientras que el peso de los ovarios de las ratas administradas con DG aumentó significativamente en relación con las ratas del grupo vehículo; en cambio, con 26OH-DG, el peso no cambió. El peso del útero de las ratas administradas DG o con 26OH-DG no se modificó (Tabla 1). La duración del ciclo estral no se modificó con las sustancias probadas. En el diestro y el proestro, el espesor de la mucosa uterina, miometrio y endometrio de las ratas administradas DG aumentó significativamente en relación a las ratas administradas con el vehículo (Figura 1) y no se modificaron con 26OH-DG (Tabla 2), *p<0.05, ANOVA. En el proestro, el espesor del útero aumento significativamente en las ratas administradas DG, mientras que con 26OH-DG no se modificó en ninguna de las fases del ciclo estral estudiadas (Tabla 2), *p<0.05, ANOVA.

Tabla 1. Peso corporal, pesos de ovarios y útero de las ratas Wistar administradas con el vehículo (SSI, 09%), DG o con 26OH-DG (n=8), (50 µg/kg, ip). Los datos corresponden al promedio y al EEM, *p≤0.5 ANOVA.

Grupo	Peso corporal (g)	Ovarios (mg/100g)	Útero (mg/100g)	Ciclo estral (días)	Sacrificio
Vehículo	198±3	20±2	177±8	4	Diestro
DG (50 µg/kg)	197±4	22±2	165±13	4	Diestro
26OH-DG (50 µg/kg)	193±3	19±1	189±8	4	Diestro
Vehículo	206±5	22±2	239±32	4	Proestro
DG (50 µg/kg)	212±6	24±1	259±25	4	Proestro
26OH-DG (50 µg/kg)	197±2	18±2	235±24	4	Proestro
Vehículo	202±3	25±2	277±21	4	Estro
DG (50 µg/kg)	202±6	29±1*	261±13	4	Estro
26OH-DG (50 µg/kg)	200±2	21±1*	245±13	4	Estro

El número de glándulas endometriales aumentó significativamente en el diestro y proestro en las ratas administradas DG, en relación a los animales del grupo control, mientras que con 26OH-DG no se modificó su número (Tabla 2). El número de folículos aumentaron significativamente en los ovarios de las ratas administradas DG en el diestro y proestro, mientras que su número no se modificó con 26OH-DG (Figura 2). Los folículos atrésicos aumentaron en el estro en las ratas administradas con DG, mientras que con 26OH-DG no se modificó (Figura 3), * $p < 0.05$, ANOVA.

Tabla 2. Espesor de mucosa, endometrio, miometrio uterino de las ratas Wistar administradas con el vehículo (SSI, 09%), DG o 26OH-DG (n=8), (50 µg/kg, ip). Los datos corresponden al promedio y al EEM, * $p \leq 0.5$ ANOVA.

Grupo	Espesor de mucosa (µm)	Espesor de endometrio (µm)	Espesor de miometrio (µm)	Espesor del Útero (µm)	Glándulas endoteliales	Sacrificio
Vehículo	14.7±2.4	617±63	213±2	845±137	21±3	Diestro
DG (50 µg/kg)	21.4±1.8*	750±49	298±9*	1069±164	29±2*	Diestro
26OH-DG (50 µg/kg)	15.5±2.6	554±54	197±13	767±122	19±2	Diestro
Vehículo	28.9±4.8	559±70	191±16	778±122	14±2	Proestro
DG (50 µg/kg)	23.8±2.8	829±64*	299±20*	1152±183*	31±2*	Proestro
26OH-DG (50 µg/kg)	20.6±1.7*	460±37	232±14	713±97	19±2	Proestro
Vehículo	37.1±4.8	521±73	338±34	896±104	19±2	Estro
DG (50 µg/kg)	50.4±6.6	550±51	339±11	94±109	17±2	Estro
26OH-DG (50 µg/kg)	36.3±8.8	498±70	369±16	904±98	16±1	Estro

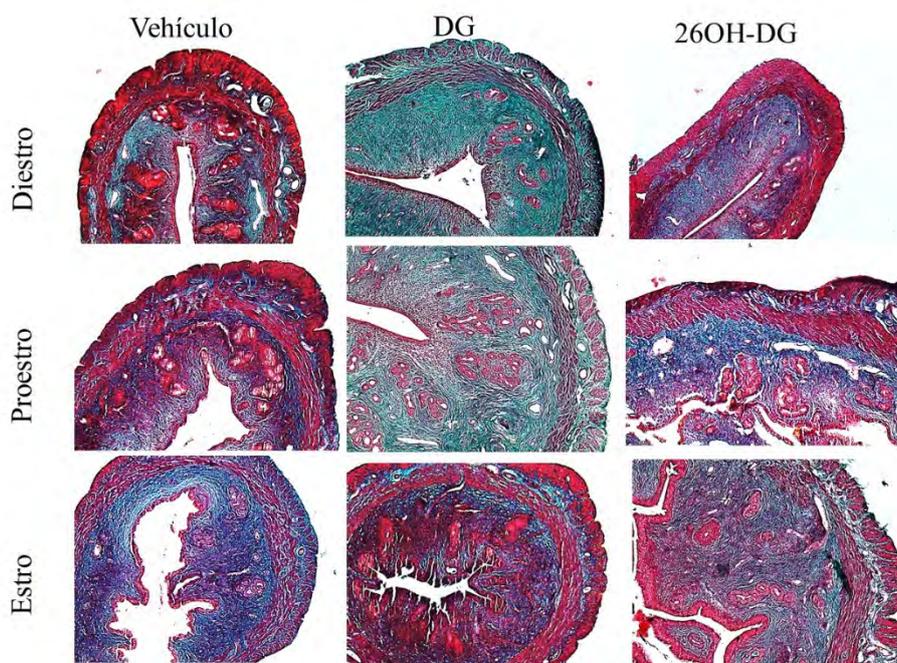


Figura 1. Cortes transversales representativos del útero de las ratas teñidos con la técnica de Tricrómica de Masson de los diferentes grupos experimentales. Ratas administradas con el vehículo (SSI, 0.9%), DG o 26OH-DG. Escala, 200 micras.

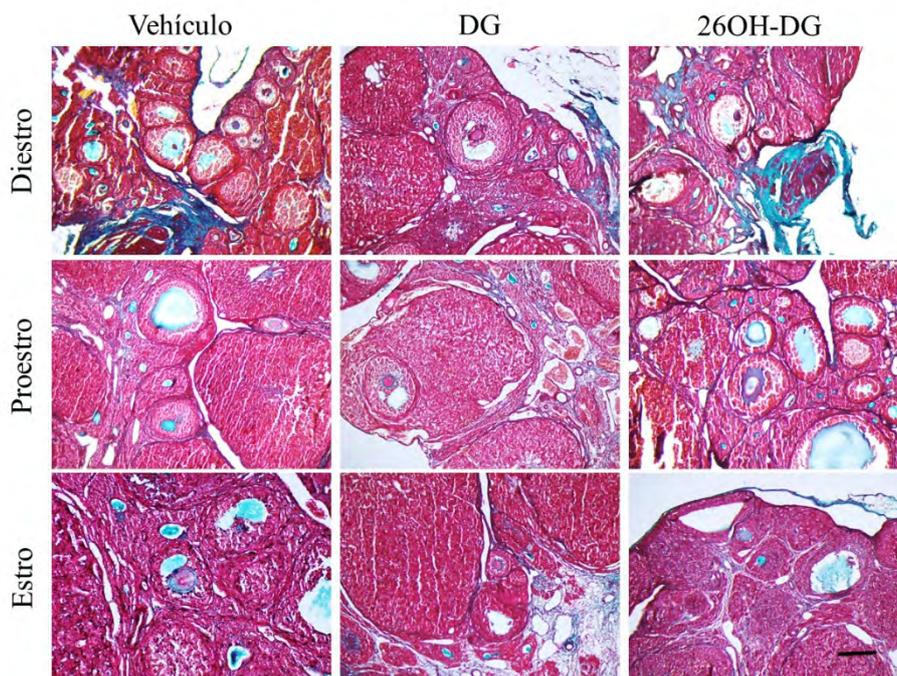


Figura 2. Cortes histológicos representativos de los ovarios de las ratas teñidos con la tinción de Tricrónica de Masson. Ratas administradas con el vehículo (SSI, 0.9%), DG o 26OH-DG. Escala, 200 micras.

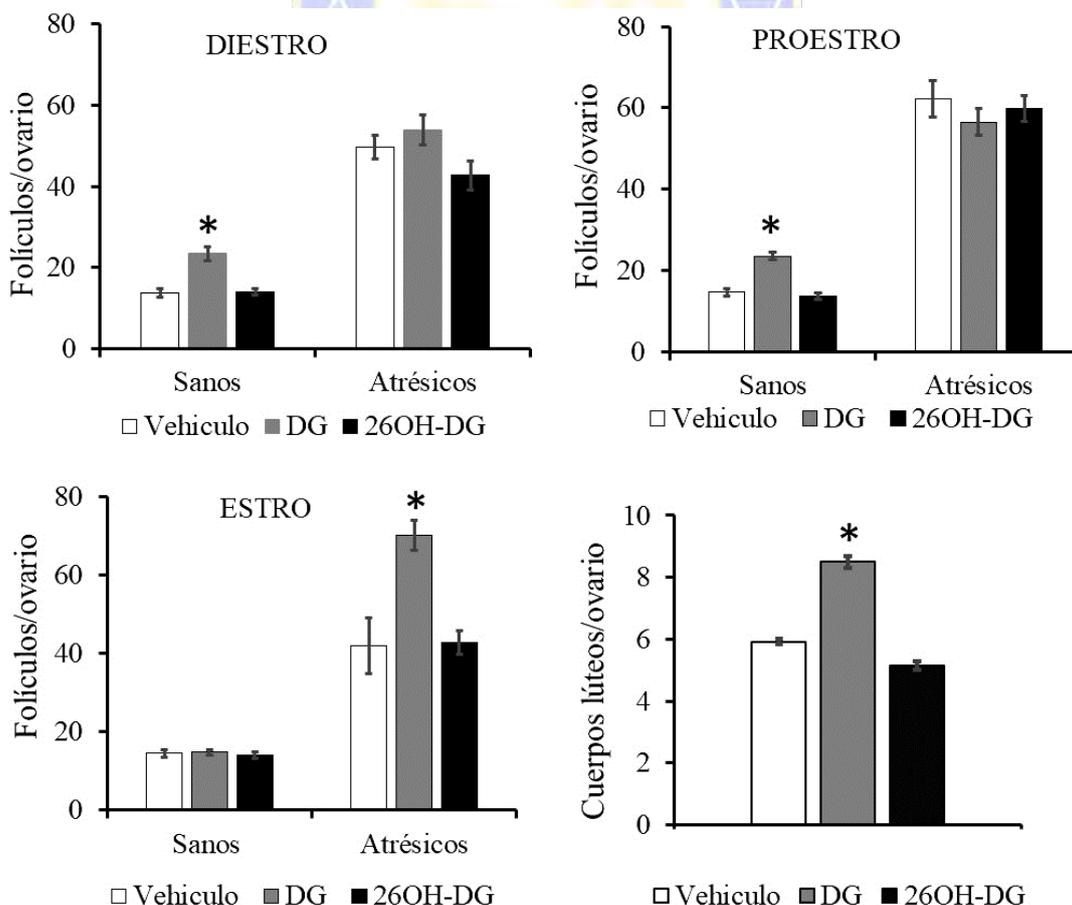


Figura 3. Folículos ováricos y cuerpos lúteos en ratas Wistar administradas con el vehículo (SSI,0.9%), DG o 26OH-DG. Las barras representan la media y el EEM, * $p \leq 0.5$ ANOVA.

Discusión

En las ratas, la DG o 26OH-DG en dosis múltiples no tuvo afectaciones visibles en la conducta general de los animales, tampoco en las vísceras vistas al momento de la necropsia lo que sugiere que las sustancias de prueba fueron inocuas para el estado de salud general. Tampoco modificaron el ciclo estral sugiriendo que las asas de regulación del eje hipotálamo-hipofisis-ovarios no se alteró con las sustancias en estudio no interfirieron en la fisiología de los ovarios y el útero. El aumento significativo del espesor del endometrio y miometrio con DG en el diestro y en proestro fue similar al incremento del útero que ocurre en la fase proliferativa del ciclo estral de las ratas sugiriendo que la DG potencia el efecto producido la hormona FSH y el estradiol en los ovarios, posiblemente a través de los receptores a estradiol ESR1 o ESR2 (Chun et al., 2014). Además, el incremento de las glándulas endometriales son evidencia estimular el desarrollo de células secretoras lo que aumentaría la capacidad secretora y de transporte del epitelio uterino y aumentaría la probabilidad implantación del blastocisto, inferencias que deben probarse experimentalmente. A diferencia de la DG, la 26OH-DG no aumento el espesor del endometrio ni del miometrio. Este resultado en factible si consideramos que la absorción o metabolización de la 26OH-DG sean diferentes en comparación con la DG, modificando su biodisponibilidad y en consecuencia su acción farmacológica. En los ovarios de las ratas administradas DG, el aumento de los folículos sanos en el diestro y proestro, mientras que con 26OH-DG no se modificaron. En el estro, los folículos atresicos aumentaron con DG y no se modificaron con 26OH-DG. En las ratas sanas, las fases de diestro y proestro se caracterizan por tener baja concentración de FSH circulante en sangre y aumento de estradiol. El incremento en los folículos ováricos puede estar relacionado con la estimulación de las células de la granulosa activando los receptores a estradiol, los receptores 1,25D₃-MARRS de respuesta rápida a los cuales se une la DG (Yang et al., 2017; Thoda et al., 2012) o de manera directa en el núcleo activando la transcripción de genes (Ghezali et al., 2014). Aumentaría la angiogénesis al estimular la expresión del VEGF (Torre-Ortiz et al., 2017), la vascularización y consecuentemente la disposición de nutrientes. Otra posibilidad es estimular la transcripción del NGF y el número de células de la granulosa (Dong-Hui, 2018). El mayor número de cuerpos lúteos que obtuvimos con DG es indicador de estimular la ovulación, resultado viable si consideramos que la DG aumenta la activad de las metaloproteasas que rompen la matriz extracelular en la ovulación (Chang et al., 2011; Chen et al., 2011).

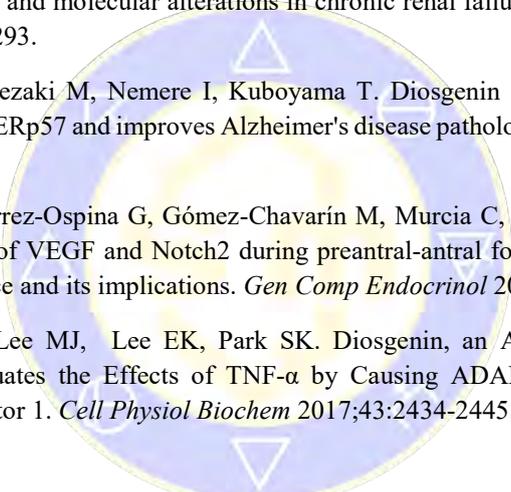
Conclusión

La DG tuvo efecto anabólico, demostrado por el aumento del espesor del endometrio y miometrio y estimuló el desarrollo de los folículos ováricos dependiente del estradiol y la ovulación. Sin embargo, la 26OH-DG no tuvo respuesta en estas fases del CE de la rata.

Referencias

1. Benghuzzi H, Tucci M, Eckie R, Hughes J. The effects of sustained delivery of diosgenin on the adrenal gland of female rats. *Biomed Sci Instrum* 2003;39:335-340.
2. Burton GJ, Jauniaux E, Charnock-Jones DS. Human Early Placental Development: Potential Roles of the Endometrial Glands. *Placenta* 2007;28:S64-S69.
3. Cai H, Wang Z, Zhang HQ, Wang FR, Yu CX, Zhang FX, Gao L, Zhang J, Zhao JJ. Diosgenin relieves goiter via the inhibition of thyrocyte proliferation in a mouse model of Graves' disease. *Acta Pharmacol Sin* 2014;35(1):65-73.
4. Chan CC, Kuan TC, Hsieh YY, Ho YJ, Sun YL, Lin CS. Effects of diosgenin on myometrial matrix metalloproteinase-2 and -9 activity and expression in ovariectomized rats. *Int J Biol Sci* 2011;7(6):837-47.
5. Chen PS, Shih YW, Huang HC, Cheng HW. Diosgenin, a steroidal saponin, inhibits migration and invasion of human prostate cancer PC-3 cells by reducing matrix metalloproteinases expression. *PLoS One* 2011;6(5): e20164.

6. Chun J, Han L, Xu Y, Wan B, Cheng MS, Kim YS. The induction of apoptosis by a newly synthesized diosgenyl saponin through the suppression of estrogen receptor- α in MCF-7 human breast cancer cells. *Arch Pharm Res* 2014;37(11):1477-1486.
7. Dong-Hui W, Jing R, Cheng-Jie Z, Zh H, Lu W. Cheng-Guang, L.; Supplementation with CTGF, SDF1, NGF, and HGF promotes ovine in vitro oocyte maturation and early embryo development. *Domest Anim Endocrin* 2018;0739-7240.
8. Ghezali L, Liagre B, Limami Y, Beneytout JL, Leger DY. Sonic Hedgehog activation is implicated in diosgenin-induced megakaryocytic differentiation of human erythroleukemia Cells. *PLoS One* 2014; 9(4):e95016.
9. Hilario-Martínez C, Sandoval-Ramírez J, Luna F, Fernández-Herrera MA, Amaro J, Martínez I. Biological effects of diosgenin and 26-hydroxydiosgenin in the rat reproductive system. EFMC-YMCS. 2nd EFMC Young Medical Chemist Symposium. Antwerp, Belgium-September 17, 2015. 047.
10. Manivannan J, Arunagiri P, Sivasubramanian J, Balamurugan E. Diosgenin prevents hepatic oxidative stress, lipid peroxidation and molecular alterations in chronic renal failure rats. *Int J Nutr Pharmacol Neurol Dis* 2013;3:289-293.
11. Tohda C, Urano T, Umezaki M, Nemere I, Kuboyama T. Diosgenin is an exogenous activator of 1,25D₃-MARRS/Pdia3/ERp57 and improves Alzheimer's disease pathologies in 5XFAD mice. *Sci Rep* 2012;2:535.
12. Torres-Ortiz MC, Gutiérrez-Ospina G, Gómez-Chavarrín M, Murcia C, Alonso-Morales RA, Perera-Marín G. The presence of VEGF and Notch2 during preantral-antral follicular transition in infantile rats: Anatomical evidence and its implications. *Gen Comp Endocrinol* 2017. 249;82-92.
13. Yang WS, Moon SY, Lee MJ, Lee EK, Park SK. Diosgenin, an Activator of 1,25D₃-MARRS Receptor/ERp57, Attenuates the Effects of TNF- α by Causing ADAM10-Dependent Ectodomain Shedding of TNF Receptor 1. *Cell Physiol Biochem* 2017;43:2434-2445.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

La diosgenina y 26-hidroxidiosgenina como potenciales agentes para tratar el síndrome de ovario poliquístico

Rodrigo Soriano Vázquez^{1*}, Jazmín Ciciolil Hilario Martínez², Isabel Martínez¹, Jesús Sandoval-Ramírez², Félix Luna^{1&}

¹Facultad de Ciencias Químicas (Laboratorio de Neuroendocrinología), BUAP. Ciudad Universitaria. Puebla. Pue. C.P.72592.

²Facultad de Ciencias Químicas (Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales), BUAP. Ciudad Universitaria. Puebla. Pue. C.P.72592.

*rodagy_45@hotmail.com, &felix.luna@correo.buap.mx

Resumen

Es aceptado que la diosgenina (DG), una sapogenina esterooidal disminuye la proliferación de células tumorales en cultivo como MCF-7, CaSki y PCSCs en forma dosis dependiente. Se reporta la evaluación *in vivo* del efecto de DG y 26OH-Diosgenina (26OH-DG) sobre la hipertrofia uterina del síndrome del ovario poliquístico (PCOS) inducido experimentalmente con valerato de estradiol (VE) en ratas Wistar. Se encontró que la DG y la 26OH-DG a dosis de 50 µg/kg, administradas en por vía intraperitoneal por 6 días, disminuyen significativamente la hipertrofia del útero y el número de glándulas endometriales de las ratas con PCOS, por lo que potencialmente, pueden ser buenos fármacos para el tratamiento del PCOS, enfermedad neuroendocrina de alta incidencia que causa infertilidad en mujeres de edad reproductiva.

Introducción

El (PCOS) es una enfermedad neuroendocrina común en las mujeres en edad reproductiva, se caracteriza por exceso de andrógenos circulantes en la sangre que causan amenorrea e infertilidad. Se ha reportado que el hiper-androgenismo y la anovulación coexisten con enfermedades metabólicas como la obesidad y la diabetes, condiciones que agravan la salud de las mujeres. En los últimos años ha aumentado el interés en el PCOS y en los riesgos de la salud a largo plazo, ya que se ha mostrado que el PCOS tiene relación con otros padecimientos como el cáncer de útero, y ovarios. Desafortunadamente, los tratamientos no han evolucionado tan rápido, como lo ha hecho la incidencia de la enfermedad (incidencia del 5-10%). Actualmente, solo existen tratamientos paliativos, y no son suficientemente efectivos. Por esta razón, es importante estudiar y desarrollar otros tratamientos que sean eficaces. La DG se obtiene por extracción-hidrólisis de algunas plantas del género *Dioscorea*. En la industria farmacéutica, la DG se utiliza como materia prima para la elaboración de hormonas esteroidales. La molécula de DG (Figura 1, 1) tiene un peso molecular de 414.62 g/mol, fórmula condensada C₂₇H₄₂O₃, 6 anillos (A, B, C, D, E y F), un grupo hidroxilo en la posición 3, con el cual se forman enlaces glicosídicos. La DG ha mostrado activar la viabilidad y proliferación en células animales, igualmente tiene propiedades antioxidantes y mejora la diabetes dependiente de insulina, disminuye la obesidad y el síndrome metabólico. En el laboratorio de Síntesis y Modificaciones de Productos Naturales de la FCQ-BUAP fue sintetizada la (26R)-26-hidroxidiosgenina (Figura 1, 2). Previamente hemos probado dosis de 0.1, 1.0 y 4.0 mg/kg de DG y 26OH-DG y obtenido actividad antiproliferativa y apoptosis en los folículos ováricos y útero de ratas con ciclos estrales regulares. El objetivo del presente trabajo fue probar si la dosis baja de DG o 26OH-DG restablecían la hipertrofia del útero de ratas Wistar con PCOS inducido experimentalmente.

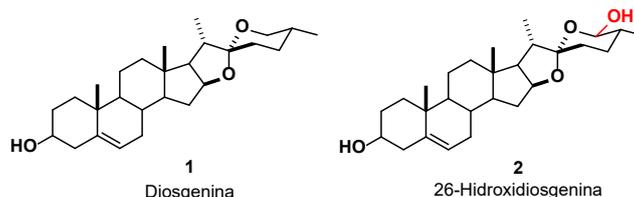


Figura 1. Estructura molecular de la diosgenina (1) y de la (26R)-26-hidroxidiosgenina (2)

Metodología

Empleamos ratas hembras Wistar de 200 ± 10 gramos con ciclos estrales regulares confirmados por citología vaginal. Se administró dosis única de VE (4mg/0.4mL) por vía subcutánea. Después de 53 días confirmamos la inducción del PCOS mediante citología vaginal. Las ratas que presentaron estro persistente fueron consideradas como positivas al PCOS, mismas que se distribuyeron aleatoriamente en 3 grupos ($n=7$); el grupo control sin tratamiento y dos grupos problema, a uno de ellos se le administró DG y al otro 26OH-DG a dosis diarias de $50 \mu\text{g/Kg}$ durante seis días. Se decidió utilizar esta dosis con base en experimentos previos que se han realizado en nuestro grupo de trabajo donde se han probado dosis de 0.05, 0.1, 1.0, 2.0 y 4.0 mg/kg y se ha obtenido que con dosis de 0.05 mg/Kg la proliferación celular aumentó, considerando este efecto decidimos aplicar el tratamiento por 6 días con la finalidad de tener una dosis baja y sostenida por una semana. 24 horas posterior a la última administración, las ratas se anestesiaron, se les realizó perfusión por vía intracardiaca con SSI y después con paraformaldehído salino PBS (PF-PBS). Se obtuvieron los úteros para ser pesados, post-fijados en PF-PBS e incluidos en parafina. Posteriormente se realizaron cortes histológicos de $5 \mu\text{m}$ de espesor que fueron teñidos con H&E. Los cortes histológicos se utilizaron para medir el espesor del útero y el número de las glándulas endometriales.

Resultados

Obtuvimos que la DG y la 26OH-DG disminuyen la hipertrofia del útero de las ratas con PCOS (Figura 2). El espesor del miometrio, endometrio y mucosa aumentaron en las ratas con PCOS y se reestableció al administrar DG o la 26OH-DG (Figura 2). Además, obtuvimos que la DG y la 26OH-DG disminuyeron el número de glándulas endometriales de las ratas con PCOS (Figura 3).

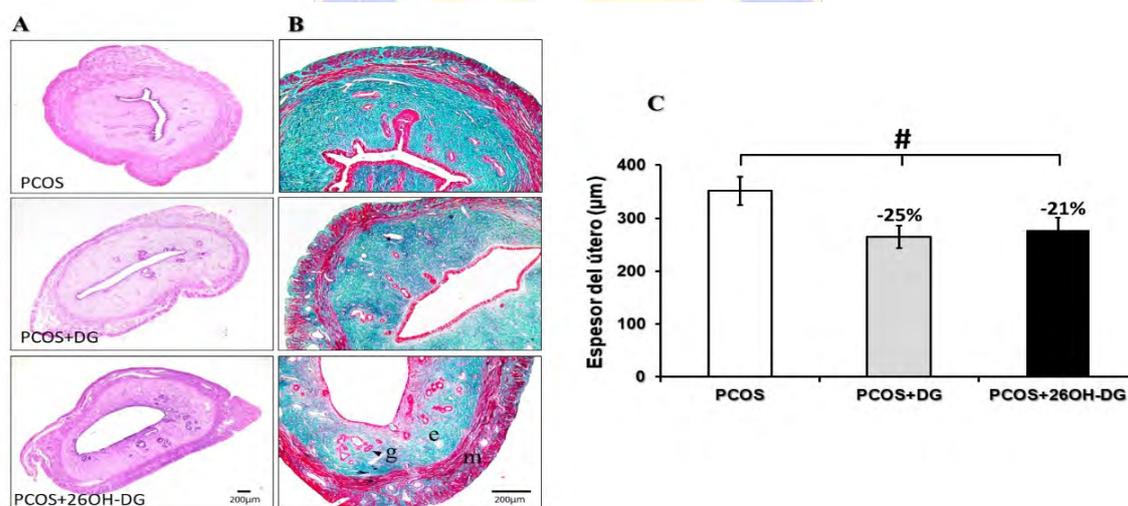


Figura 2. Espesor del útero de ratas Wistar con PCOS y administradas con DG o con 26OH-DG. A, micrografías representativas del útero en sección transversal de ratas con PCOS y tratadas con las sustancias de prueba, tinción H&E. B, tinción tricrómica de Masson. Escala $200 \mu\text{m}$. Miometrio (m), endometrio (e), glándulas (g). C, grafica del espesor del útero (μm). En la gráfica, las barras representan el promedio \pm EEM. $\#p \leq 0.05$, ANOVA.

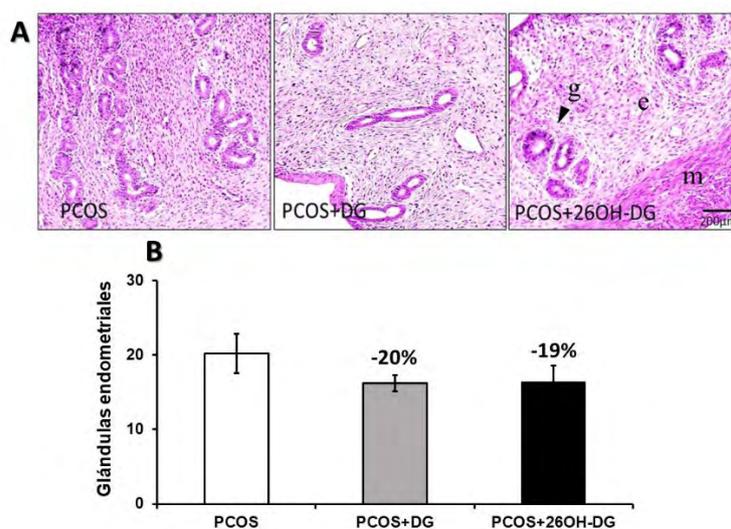


Figura 3. Glándulas endometriales de ratas con PCOS y administradas con DG y con 26OH-DG. En la parte superior, micrografías representativas de cortes transversales del útero. Glándulas (g), endometrio (e), miometrio (m). En la parte inferior, gráfica con el número de glándulas endometriales. Las barras representan el promedio±EEM. * $p \leq 0.05$, ANOVA.

Discusión

En las ratas con PCOS, la concentración de estradiol y LH aumentan, y la de progesterona y FSH disminuyen, debido a que la concentración de andrógenos aumenta, condición hormonal que predispone al crecimiento excesivo del endometrio, haciéndolo no apto para la implantación. Además, es un factor de riesgo en la aparición del cáncer endometrial. La disminución del espesor del endometrio con la DG y con la 26OH-DG que obtuvimos sugiere un efecto benéfico en las ratas con PCOS ya que mejora la enfermedad. Este efecto es posible si consideramos que la DG y la 26OH-DG disminuyen la proliferación celular al inducir apoptosis en el útero de las ratas. La disminución del miometrio que obtuvimos con la 26OH-DG sugiere un restablecimiento del tamaño del órgano, del tamaño de las células musculares y por consecuencia de la atrofia del miometrio que caracteriza al PCOS. La disminución del espesor del miometrio puede explicarse considerando que la DG a concentraciones $>25 \mu\text{M}$ tiene efectos citopáticos y de apoptosis. Además, al disminuir el número de las glándulas del endometrio que obtuvimos con las sustancias de prueba sugiere mejoría de la hipertrofia glandular endometrial. En el PCOS hay elevado conteo de glándulas que son resultado de altos niveles de estradiol, que inhiben la descamación del útero, la amenorrea conduce a la infertilidad aumentado el riesgo de tumores ováricos invasivos.

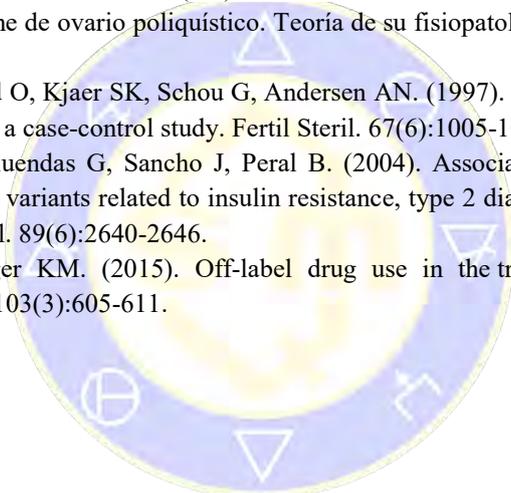
Conclusión

La DG y la 26OH-DG restablecen la hipertrofia endometrial en el PCOS inducido experimentalmente en ratas con VE, por lo que pueden ser útiles para el tratamiento de esta enfermedad neuroendocrina.

Referencias

1. Daniilidis A, Dinas K. (2009). Long term health consequences of polycystic ovarian syndrome: a review analysis. *Hippokratia*, 13(2): 90-92.
2. Ding T, Hardiman PJ., Petersen I. (2017). The prevalence of polycystic ovary syndrome in reproductive aged women of different ethnicity: a systematic review and meta-analysis. *Oncotarget*, 8(56):96351-96358.
3. Carmina E, Lobo RA. (1999). Polycystic ovary syndrome (PCOS): arguably the most common endocrinopathy is associated with significant morbidity in women. *J. Clin Endocrinol Metabol.* 84(6):1897-1899.

4. Esfandiarei M, Lam JT, Yazdi SA, Kariminia A, Dorado JN, Kuzeljevic B, Sy Yong HT, Hu K, Van Breemen C. (2011). Diosgenin modulates vascular smooth muscle cell function by regulating cell viability, migration, and calcium homeostasis. *J Pharmacol Exp Ther.* 336(3):925-939.
5. Fernández-Herrera MA, López-Muñoz H, Hernández-Vázquez JM, Sandoval-Ramírez J. (2010). Synthesis of 26-hydroxy-22-oxocholestanic frameworks from diosgenin and hecogenin and their, in vitro antiproliferative and apoptotic activity on human cervical cancer CaSki cells. *Bioorg Med Chem.* 18(7):2474-2484.
6. Kuyucu Y, Çelik LS, Kendirinan Ö, Tap Ö, Mete UÖ. (2018). Investigation of the uterine structural changes in the experimental model with polycystic ovary syndrome and effects of vitamin D treatment: An ultrastructural and immunohistochemical study. *Reprod Biol.* 18(1):53-59.
7. Li Y, Wang X, Cheng S, Du J, Deng Z, Zhang Y, Liu Q, Gao J, Cheng B, Ling C. (2015). Diosgenin induces G2/M cell cycle arrest and apoptosis in human hepatocellular carcinoma cells. *Oncol Rep.* 33(2):693-698.
8. Manivannan J, Balamurugan E, Silambarasan T, Raja B. (2013). Diosgenin improves vascular function by increasing aortic eNOS expression, normalize dyslipidemia and ACE activity in chronic renal failure rats. *Mol Cell Biochem.* 384(1-2):113-120.
9. Mira R. (2005). Síndrome de ovario poliquístico. Teoría de su fisiopatología. *Bioquímica y Patología Clínica,* 69(2):12-33.
10. Mosgaard BJ, Lidegaard O, Kjaer SK, Schou G, Andersen AN. (1997). Infertility, fertility drugs, and invasive ovarian cancer: a case-control study. *Fertil Steril.* 67(6):1005-1012.
11. San JL, Cortón M, Villuendas G, Sancho J, Peral B. (2004). Association of the polycystic ovary syndrome with genomic variants related to insulin resistance, type 2 diabetes mellitus, and obesity. *J Clin Endocrinol Metabol.* 89(6):2640-2646.
12. Vitek W, Alur S, Hoeger KM. (2015). Off-label drug use in the treatment of polycystic ovary syndrome. *Fertil Steril,* 103(3):605-611.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y Evaluación Biológica de Nuevos Benzofuranos 2,3-disustituidos Análogos de GABA, Como Agentes Neurotrópicos

Arturo Coaviche-Yoval a.cy2@hotmail.com¹, Héctor Luna¹, Ricardo Tovar-Miranda², José G. Trujillo-Ferrara³, Marvin Antonio Soriano-Ursúa³.

¹Departamento de Sistemas Biológicos, UAM-Xoc. Calz. Del Hueso No. 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán, C.P. 04960, Cd. de México. ²Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Av. Dr. Luis Castelazo Ayala s/n Col. Industrial Animas, C.P. 91190 Xalapa, Ver. México. ³Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n Col. Casco de Santo Tomas, Del. Miguel Hidalgo, C.P. 11340, Cd. de México.

Resumen

Los benzofuranos son compuestos de gran valor medicinal con aplicaciones en diferentes áreas terapéuticas. Se evaluó la actividad neurotrópica *in silico* e *in vivo* de una serie de benzofuranos análogos de GABA (**BZF 1-5**). El estudio de Docking sobre dos objetivos moleculares GABAérgicos (subunidad alpha-1 del GABA_A-R y subunidad GBR1 del GABA_B-R), permitió seleccionar los ligandos con mejores atributos fisicoquímicos. La síntesis de los ligandos se alcanzó con buenos rendimientos globales (10 - 42%), se seleccionaron dos compuestos para las pruebas biológicas (**BZF-2** y *rac*-**BZF-5**) usando un modelo de convulsiones en ratón con PTZ y con 4-AP. Los ensayos biológicos mostraron que el **BZF-2** y *rac*-**BZF-5** no protegen contra las convulsiones y sugieren que son antagonistas GABAérgicos.

Introducción

La epilepsia se caracteriza por convulsiones recurrentes producidas por una perturbación eléctrica temporal en el cerebro.¹ Se ha establecido que la neurotransmisión inhibitoria está mediada principalmente por GABA y la neurotransmisión excitadora por el glutamato. Ambos compuestos desempeñan un papel clave en la regulación de la homeostasis entre la inhibición y la excitación neuronal.² Por lo tanto, un desequilibrio entre los sistemas de neurotransmisión GABAérgica y glutamatérgica desencadena trastornos patológicos que son factores clave para desencadenar el desarrollo de la epilepsia.³

Los benzofuranos son compuestos heterocíclicos versátiles de gran valor medicinal con aplicaciones en diversas áreas terapéuticas (e.g. cáncer, trastornos psicotrópicos y trastornos del SNC).⁴ Por lo que los derivados de benzofurano son de especial interés en el diseño y descubrimiento de nuevas moléculas fisiológica y farmacológicamente activas con propiedades neurotrópicas.

El objetivo del presente estudio fue sintetizar e identificar los benzofurano análogos de GABA (**BZF 1-5**) y evaluar su potencial actividad neurotrópica (Fig. 1).

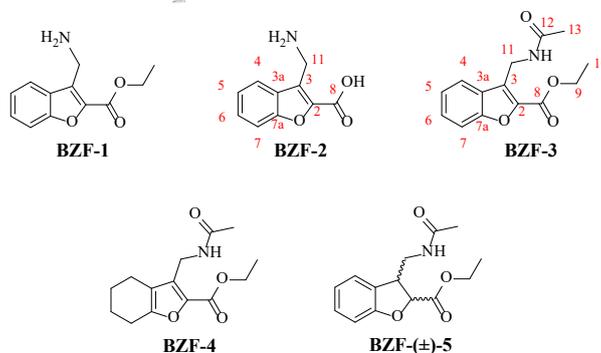


Fig. (1). Benzofuranos 2,3-disustituidos análogos de GABA.

Por métodos *in silico* se midió su capacidad para unirse a los GABA_ARs (subunidad alfa-1) y la subunidad GBR1 de GABA_BRs.^{5,6} Se llevó a cabo un análisis computacional para seleccionar candidatos farmacológicos prometedores con baja toxicidad y excelente biodisponibilidad (es decir que cumplan con

la regla cinco de Lipinski's).⁷ Los estudios *in vivo* de neuroprotección se basaron en dos modelos de convulsiones en ratones. El modelo de convulsiones inducidas con PTZ se asocia con GABA_A-Rs,⁸ mientras que el de las convulsiones inducidas con 4-aminopiridina (4-AP) está relacionado con el bloqueo del canal de potasio de tipo rectificador retardado. Este último promueve la liberación de diferentes neurotransmisores, incluidos los receptores ionotrópicos glutamatérgicos sensibles a NMDA.^{2,3}

Resultados

Parámetros fisicoquímicos moleculares

Tabla 1. Parámetros farmacocinéticos importantes para una buena biodisponibilidad de **BZF 1-5**

Compuesto	Log P	TPSA	MW	nrotb	Vm	nOHNH Donador	nON Aceptor	Violación Lipinski
Regla	≤ 5	-	< 500	-	-	< 5	< 10	≤ 1
GABA	-1.10	63.32	103.12	3	101.33	3	3	0
BZF-1	1.82	65.47	219.24	4	199.03	2	4	0
BFZ-2	1.19	76.46	191.19	2	164.69	3	4	0
BZF-3	1.56	68.54	261.28	5	235.68	1	5	0
BZF-4	1.43	68.54	265.31	5	248.06	1	5	0
<i>rac</i> -BZF-5	1.15	64.64	263.29	5	241.92	1	5	0

LogP, coeficiente de reparto; TPSA, superficie polar topológica (Å²); MW, peso molecular; nrotb, número de enlaces rotables; Vm, volumen molecular (cm³/mol); nOHNH, donadores de H; nON, aceptores de H.

Docking Molecular

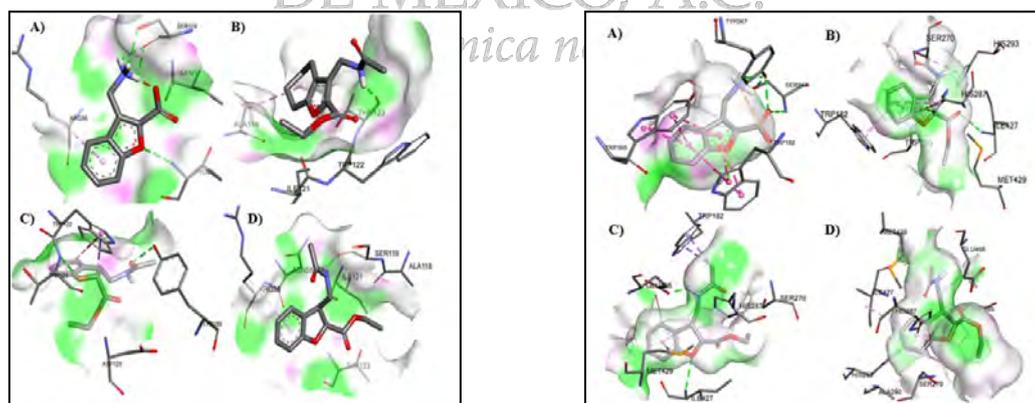
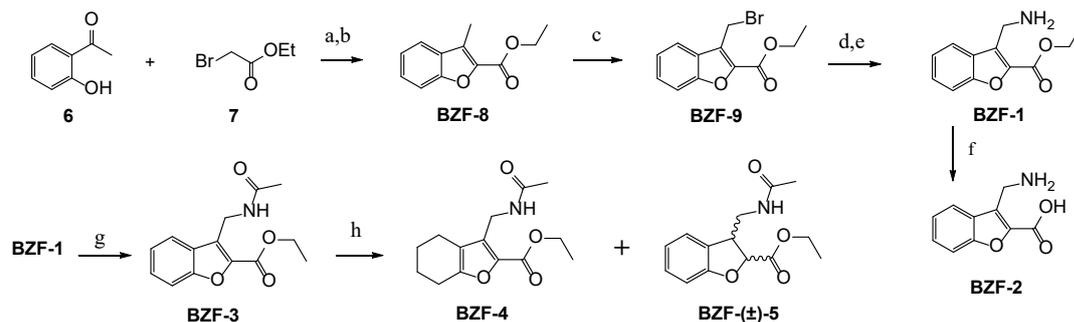


Fig. (2). Imágenes de acoplamiento de los ligandos sobre la subunidad alfa-1 del GABA_A-R y subunidad GBR-1 del GABA_B-R, usando: A) **BZF-2**, B) **BZF-4**, C) **R,R-BZF-5**, D) y **S,S-BZF-5**.

Síntesis



Esquema 1. Condiciones de reacción: a) DMF, K₂CO₃; b) EtOH, H₂SO₄; c) CCl₄, NBS, peróxido de benzoilo; d) CHCl₃, C₆H₁₂N₄; e) H₂O; f) THF-MeOH, NaOH 2.7 N; g) DCM, Et₃N, CH₃COCl; h) EtOH, Pd-C 10%, H₂.

Evaluación neurotrópica

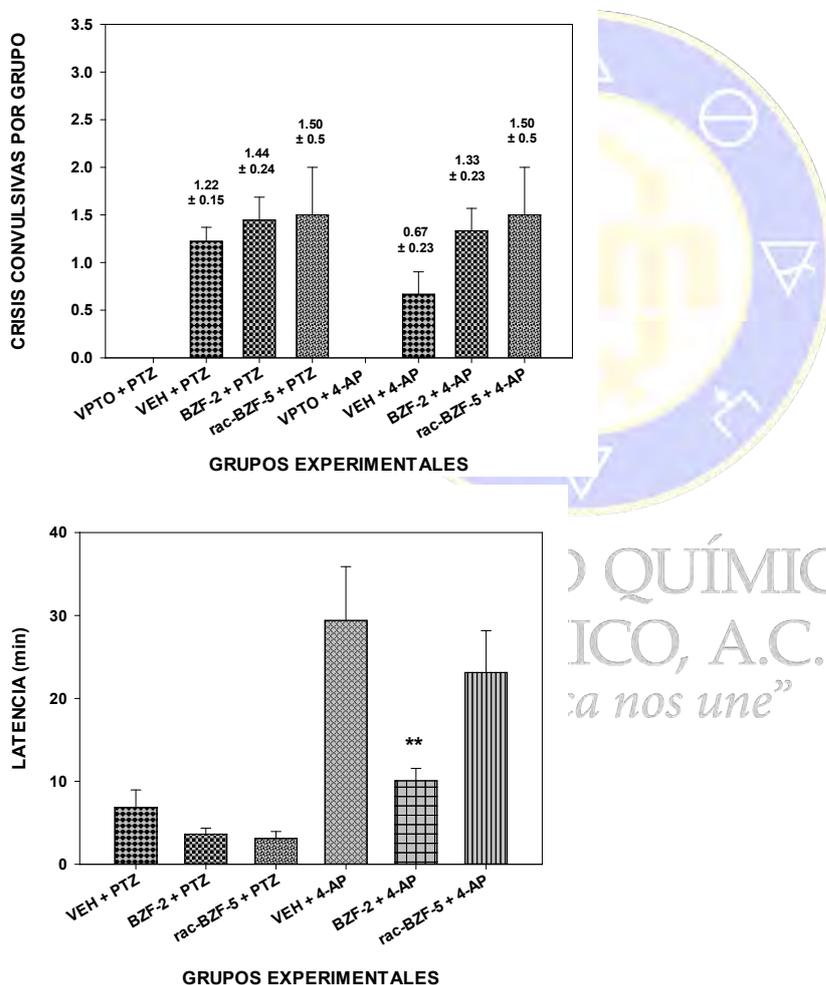


Figura 3. Efecto de **BZF-2** y *rac-BZF-5* en las convulsiones y tiempo de latencia en el modelo de PTZ y 4-AP

Conclusiones:

Se sintetizaron cinco derivados benzofuranos análogos de GABA (**BZFs 1-5**) y se determinó *in silico* su afinidad por la subunidad alfa-1 del GABA_A-R y la subunidad GBR1 de GABA_B-R. Posteriormente, se evaluó *in vivo* su actividad neurotrópica. Los datos teóricos revelaron que los compuestos cumplen los

requisitos estructurales farmacofóricos comprendidos en la regla cinco de Lipinski's, y tienen una mayor afinidad de unión a GABA_A-R que a otros receptores. Los compuestos reconocieron este receptor en el sitio activo de benzodiazepina. Compartieron un grupo similar de residuos de unión y mostraron similar energía libre de Gibbs a la referencia de gaboxadol.

De acuerdo con los ensayos biológicos, los compuestos **BZF-2** y **rac-BZF-5** generaron una actividad neurotrópica similar. Sin embargo, la incidencia y severidad de los episodios convulsivos inducidos por 4-AP (un estimulador de liberación de glutamato y sobreactivador del receptor NMDA) fue mayor en los animales pretratados con **BZF-2** y **rac-BZF-5**, lo que sugiere que estos compuestos son antagonistas GABAérgicos con actividad estimulante en el SNC. PERSPECTIVA: Se necesita más investigación para probar sus efectos en otros receptores y vías relacionadas con el glutamato a fin de explicar más claramente los resultados actuales.

Bibliografía

- [1] Curia, G.; Lucchi, C.; Vinet, J.; Gualtieri, F.; Marinelli, C.; Torsello, A.; Constantino, L.; Biagini, G. *Curr. Med. Chem.*, **2014**, 21(6), 663 – 688.
- [2] Brito, V.B.; Rocha, J.B.T.; Folmer, V.; Erthal, F. *Acta Biochim. Pol.*, **2009**, 56(1), 125-134.
- [3] Bozzi, Y.; Provenzano, G.; Casarosa, S. *Eur. J. Neurosci.*, **2018**, 47(6), 534-548.
- [4] Khanam, H.; Shamsuzzaman. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, 97, 483-504.
- [5] Bergmann, R.; Kongsbak, K.; Soerensen, P.L.; Sander, T.; Balle, T. *PLoS ONE*, **2013**, 8(1), 1-13.
- [6] Geng, Y.; Bush, M.; Mosyak, L.; Wang, F.; Fan, Q.R. *Nature*, **2013**, 504, 254-261.
- [7] Lipinski, C.A.; Lombardo, F.; Dominy, B.W.; Feeney, P.J. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, 46, 3-26.
- [8] Ramos-Morales, F.R.; Correa-Basurto, J.; Saavedra-Vélez, M.; Acosta-Hernández, M.E.; Gasca-Pérez, E.; Pérez-Palacios, A.; Trujillo-Ferrara, J. *Arch. Neuroci.*, **2012**, 17(1), 45-48.
- [9] DOI: [10.2174/1573406414666180524091745](https://doi.org/10.2174/1573406414666180524091745)

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A
"La química nos une"

Síntesis y caracterización de compuestos antioxidantes derivados del ácido cinámico y su evaluación *in vitro*.

Astrid Mayleth Rivera Antonio^{1,2}, Martha Cecilia Rosales Hernández², Itzia I. Padilla Martínez¹, Alejandro Cruz¹

¹Laboratorio de Química Supramolecular y Nanociencias, Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Barrio La Laguna Ticomán, Ciudad de México 07340, México, ²Laboratorio de Biofísica y Biocatálisis, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Salvador Díaz Mirón s/n, Casco de Santo Tomás, Ciudad de México 11340, México

Correo electrónico: ASTRIDMRIVERAA@gmail.com

Introducción: El estrés oxidativo se asocia a enfermedades crónico-degenerativas como cáncer, Parkinson, Alzheimer y aterosclerosis¹⁻². **Objetivo:** sintetizar compuestos derivados del ácido cinámico con posible actividad antioxidante. **Métodos:** se realizó una síntesis de acetamidocumarinas asistida por microondas, y las pruebas antioxidantes DPPH y ABTS⁴. **Resultados:** Los compuestos sintetizados presentaron actividad antioxidante de hasta un 90%. **Discusión:** la actividad antioxidante de los compuestos podría deberse a su estructura química, ya que además de ser homólogo a los antioxidantes naturales, presentan grupos funcionales que facilitan la deslocalización electrónica. **Conclusión:** Los grupos hidroxilo favorecen la actividad antioxidante en ambas pruebas.

Introducción: En la actualidad han surgido una serie de patologías crónico – degenerativas derivadas del estrés oxidativo, el cual se presenta cuando existe un desequilibrio entre las especies reactivas y los antioxidantes, dañando macromoléculas como proteínas, lípidos de bajo peso molecular y ácidos nucleicos, derivando en enfermedades crónico-degenerativas como cáncer, Parkinson, Alzheimer y aterosclerosis^{1,2,3}, entre otras.

Los antioxidantes han sido estudiados por los beneficios que aportan en la prevención de enfermedades crónico-degenerativas, los grupos de moléculas con actividad antioxidante son los ácidos fenólicos, flavonoides, taninos y cumarinas.¹

Objetivo: Sintetizar compuestos derivados del ácido cinámico y evaluar su actividad antioxidante.

Métodos: La síntesis de acetamidocumarinas se realizó empleando los reactivos siguientes: salicilaldehídos, glicina, anhídrido acético, y acetato de sodio los cuales se adquirieron con sigma Aldrich, empleando un reflujo por 26-28 h. Las reacciones asistidas por microondas se llevaron a cabo en un reactor Monowave 300 Anton-Paar, con una potencia de 800 W, empleando temperaturas de 120-160 °C por 15-20 minutos, agitación a 1200 rpm, empleando ácido sulfúrico diluido con agua destilada en concentraciones de 10-15% v/v, como disolvente. Los espectros de RMN se registraron en un equipo Varian Mercury 300, usando DMSO-d₆ como disolvente, los desplazamientos químicos se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento en Hz.

La actividad antioxidante de los compuestos se midió por los ensayos de DPPH, ABTS. La prueba de DPPH se representó como el porcentaje de inhibición⁴. La prueba se realizó a diferentes concentraciones de los compuestos: 0.32, 0.16, 0.08, 0.04, 0.02, 0.01 mM, partiendo de un stock de 16 mM disueltos en 4 mL de metanol- DMSO 1:1 y el DPPH 0.2 mM disuelto en metanol. Las concentraciones empleadas para las diferentes pruebas antioxidantes se tomaron de ensayos realizados con el compuesto de referencia que fue 5-ASA. Se empleó una placa de 96 pozos, donde se colocaron 100 µL del compuesto a diferentes concentraciones y 100 µL de disolvente o DPPH, posteriormente se incubó por 30 minutos a temperatura ambiente y protegido de la luz. Finalmente, se midió a una longitud de onda de 517 nm en un lector de ELISA. El ensayo se realizó por triplicado.

Para el ensayo de ABTS se generó el radical ABTS[•] empleando una solución acuosa de persulfato de potasio 2.45 mM como agente oxidante, y se incubó por 16 horas a temperatura ambiente, posteriormente se

realizaron diluciones hasta llegar a una absorbancia de 0.700 ± 0.010 , en una longitud de onda de 734 nm. Los compuestos se analizaron en concentraciones de 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, 0.0025 y 0.0012 mM. Se empleó una placa de 96 pozos, donde se colocaron 100 μL del compuesto a diferentes concentraciones y 100 μL de disolvente o ABTS; posteriormente se incubó por 30 minutos, a temperatura ambiente y protegido de la luz. Finalmente se leyó a 734 nm en un lector de Elisa. El ensayo se realizó por triplicado. Se empleó el 5-ASA como compuesto antioxidante de referencia.

Resultados: El grupo de compuestos derivados de ácido cinámico se obtuvieron mediante dos reacciones: la síntesis de las acetamidocumarinas correspondientes y su posterior hidrólisis ácida asistida por irradiación de microondas.

La síntesis de acetamidocumarinas, se llevó cabo mediante una condensación de Knoevenagel entre el 2-hidroxi-benzaldehído sustituido y la glicina en anhídrido acético a reflujo por 26-28 h, como se muestra en el esquema 1. Después de purificar, los productos se caracterizaron mediante RMN.



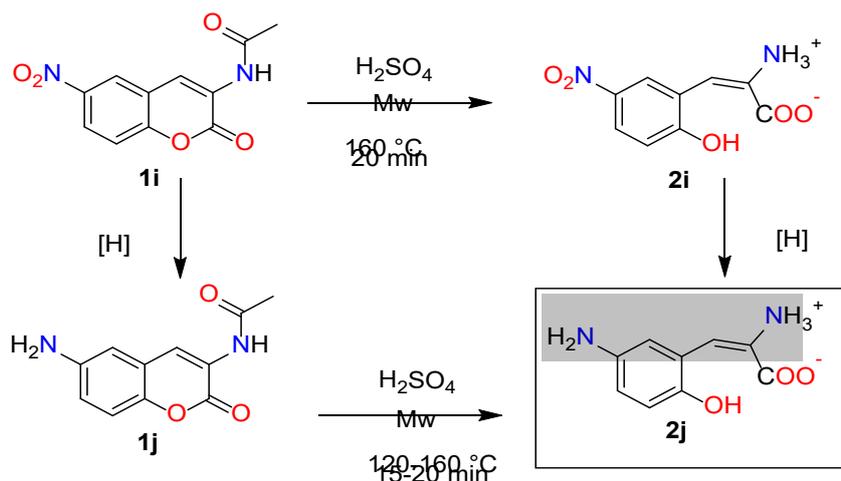
Esquema 1. Síntesis de acetamidocumarinas con diferentes sustituyentes

Los rendimientos obtenidos de la síntesis de los compuestos **1a-i** y de **2a-i** fueron buenos encontrándose entre 47-95 %, como se observa en tabla 1.

Tabla 1. Rendimientos obtenidos en la síntesis de los compuestos derivados del ácido cinámico

Código	Sustituyente	Rendimiento %	Código	Sustituyente	Rendimiento %
1a	6-H	80	2a	5-H	68
1b	6-Br	86	2b	5-Br	60
1c	6-Cl	85	2c	5-Cl	64
1d	6-F	83	2d	5-F	54
1e	8-OEt	78	2e	3-OEt	80
1f	7-OH	77	2f	4-OH	67
1g	6-OMe	80	2g	5-OMe	74
1h	7-OH	62	2h	5-OH	95
1i	6-NO ₂	80	2i	5-NO ₂	86
1j	6-NH ₂	47	2j	5-NH ₂	57
			2j	5-NH ₂	57

El compuesto **1j** no se puede obtener por condensación de Knoevenagel, como los compuestos **1a-i**, debido a que el 5-amino-salicialdehído de partida no es comercial. Por lo tanto, se planteó obtenerlo a partir de la reducción del grupo nitro de acuerdo con el esquema 2.

Esquema 2. Estrategias planteadas para la síntesis del compuesto **2j**

La caracterización de los compuestos **1a-1i** se realizó mediante RMN ^1H . A continuación se describe, a manera de ejemplo, el espectro para el compuesto **1i** el cual se muestra en la figura 1a y el compuesto hidrolizado **2i** en la figura 1b.

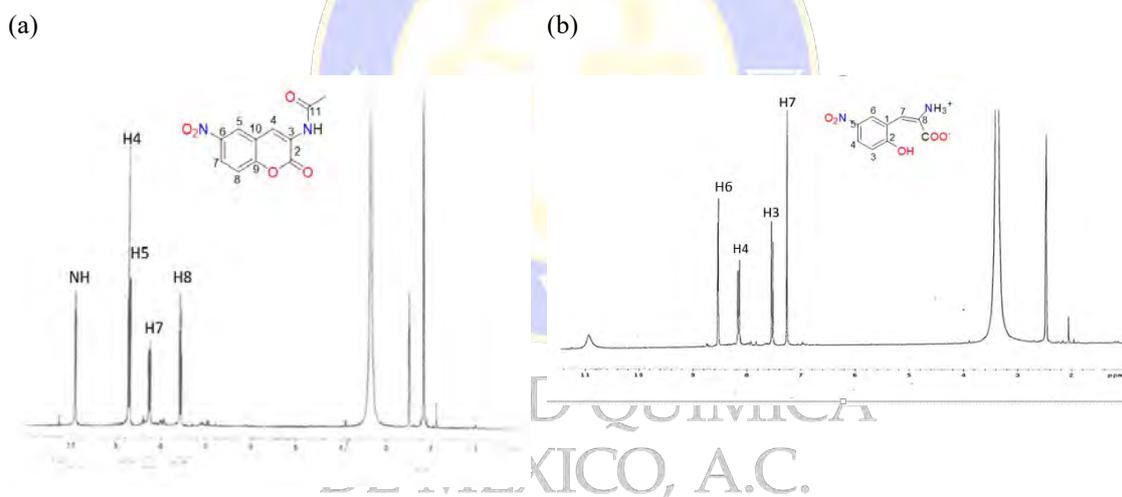


Figura 1. (a) Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1i** en DMSO-d_6 . (b) Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2i** en DMSO-d_6 .

Para el espectro del compuesto **1i**, la señal para el hidrógeno del doble enlace en el anillo de la lactona, H4, se observa en δ 8.73, las señales para H5, H7 y H8 son características del anillo aromático y se observan desplazadas a frecuencias mayores por el efecto desprotector del grupo nitro, entre 8.7 y 7.6. Además, se observan las señales características del grupo amida en: δ 9.91 el NH y δ 2.19 el Me.

El espectro del compuesto hidrolizado **2i**, se muestra en la figura 1b. La señal para el hidrógeno del doble enlace exocíclico H7 se observa en δ 7.27, las señales para los hidrógenos H3, H4 y H6 se observan desplazadas a mayores frecuencias, en un rango entre 8.6 y 7.5, debido al grupo nitro y muestran el patrón de acoplamiento característico para la sustitución 1,2,5.

Los resultados obtenidos en las pruebas de DPPH y ABTS se clasificaron en 2 grupos: sustituyentes con grupos electrodonadores (**2e**, **2f**, **2g**, **2h** y **2j**) y sustituyentes con grupos electroattractores (**2b**, **2c**, **2d** y **2i**), con respecto al compuesto sin sustituyente **2a** para una mejor interpretación de los datos.

En la figura 2 se observan los 5 compuestos que presentaron mayor actividad antioxidante en la prueba DPPH, se puede deducir que los compuestos sustituidos con grupos electrodonadores presentan mejor actividad que los sustituidos con electroattractores, ya que solo uno de los cinco mejores compuestos fue electroattractor (**2i**), esto podría deberse a su poca capacidad de donar electrones o hidrógenos, estos fueron seleccionados por reducir el DPPH hasta un 60-81 % a una concentración de 0.32 mM y del 42-80 % a una concentración de 0.16 mM.

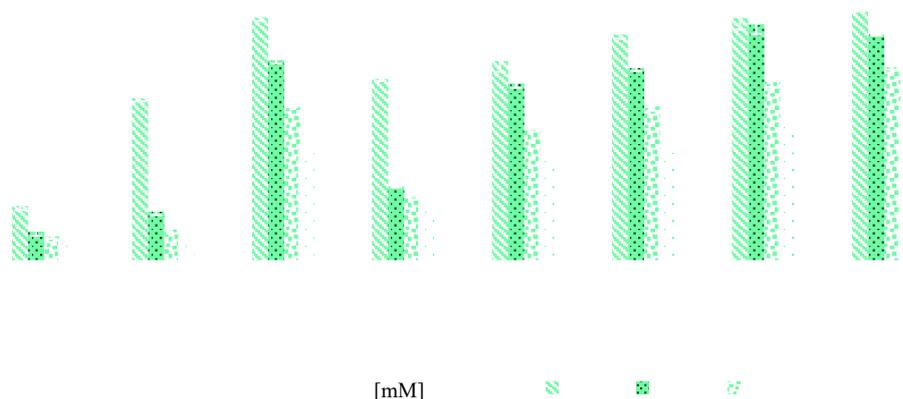


Figura 2. Comparación de los compuestos con mejor actividad antioxidante en la prueba de DPPH

Para la prueba de ABTS se emplearon concentraciones de compuesto menores a las utilizadas en DPPH, ya que en un estudio previo se observó que el radical ABTS se reduce en su totalidad a una concentración de 0.04 mM. En la figura 3 se observan los cinco compuestos que presentaron mayor actividad antioxidante en la prueba ABTS, tomando en cuenta su actividad en las diferentes concentraciones.

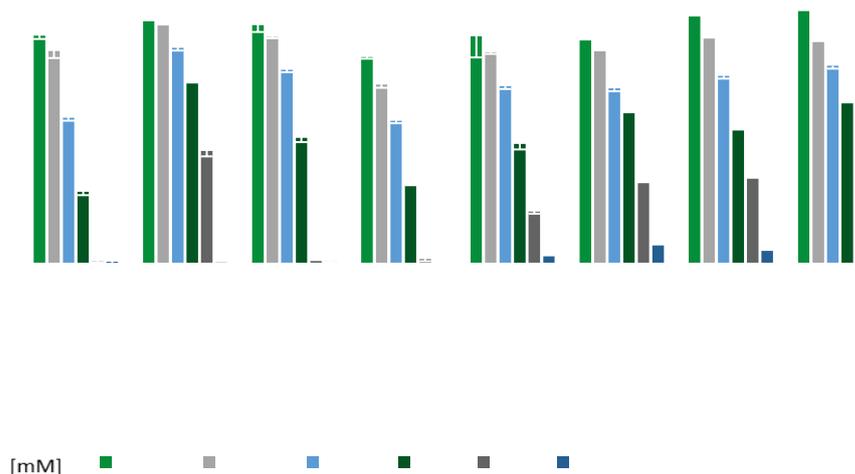


Figura 3. Comparación de compuestos derivados del ácido cinámico con mejor actividad antioxidante en la prueba ABTS.

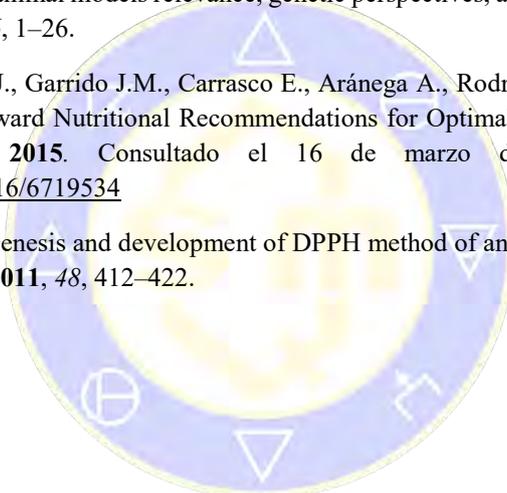
Discusión: Debido a la que el radical ABTS es menos estable que el DPPH, reacciona más rápido, los compuestos con mayor actividad **2f**, **2j**, **2i**, **2b** y **2e** obtuvieron un porcentaje > 90 de reducción en la actividad del radical ABTS, con una concentración de 0.04 mM; mientras que para DPPH se obtuvieron

porcentajes entre 59 y 93 con una concentración de compuesto de 0.32 mM. La actividad antioxidante de los compuestos está relacionada en función de sus grupos funcionales los cuales le confieren la capacidad de donar protones o átomos de hidrogeno a moléculas inestables como lo son las especies reactivas. Por su estructura, este grupo de moléculas contiene en su estructura grupos hidroxilo y anillos aromáticos los cuales favorecen su actividad como antioxidantes.

Conclusión: Las estrategias empleadas para la síntesis de compuestos fueron adecuadas ya que se obtuvo un rendimiento bueno de los compuestos. Los compuestos presentaron actividad antioxidante semejante al resveratrol el cual fue empleado como referencia, sin embargo, su actividad no fue similar a la del 5-ASA y TROLOX.

Bibliografía.

1. Teixeira J.F., Gaspar A., Garrido E.M., Garrido J.M., Borges, F. Hydroxycinnamic Acid Antioxidants: An Electrochemical Overview. *BioMed research international* **2013**, 2013, 1-11.
2. Balmus I.M., Ciobica A., Antioch I., Dobrin R., Timofte D. Oxidative stress implications in the affective disorders: main biomarkers, animal models relevance, genetic perspectives, and antioxidant approach. *Oxid Med Cell Longev* **2016**, 2016, 1–26.
3. Mut-Salud N., Álvarez P.J., Garrido J.M., Carrasco E., Aránega A., Rodríguez S.F. Antioxidant Intake and Antitumor Therapy: Toward Nutritional Recommendations for Optimal Results. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2015**. Consultado el 16 de marzo del 2017. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6719534>
4. Kedare S.B., Singh R.P. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal Food Scientists & Technologists*, **2011**, 48, 412–422.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y actividad citotóxica de híbridos de 2,3-difenil-2*H*-indazol y combretastatina

A-4

Jaime Pérez Villanueva¹, Ignacio González Sánchez², Martha Leyte Lugo¹, Ana Perla Macías Jiménez¹, Juan Francisco Palacios Espinosa¹, Olivia Soria Arteché¹. jpwillanueva@correo.xoc.uam.mx

¹Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), CDMX 04960, México.

²Catedrático CONACYT Comisionado al Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), CDMX 04960, México.

Resumen

En este trabajo se presenta el diseño, la síntesis y la evaluación de la actividad citotóxica de dos compuestos híbridos entre 2,3-difenil-2*H*-indazol y combretastatina A-4. Los compuestos se obtuvieron en cuatro etapas de reacción y se caracterizaron usando métodos espectroscópicos y espectrométricos. Los resultados de actividad citotóxica muestran que ambos híbridos tienen mejor actividad que su precursor 2,3-difenil-2*H*-indazol. Además, el compuesto híbrido **JPINPP09** fue citotóxico en el rango nanomolar, con potencia 42 veces superior a combretastatina A-4.

Introducción

El cáncer se caracteriza por un descontrol entre la proliferación y la muerte celular. Su principal característica es la multiplicación rápida de células anormales que se extienden más allá de sus límites habituales y pueden invadir partes adyacentes del cuerpo o propagarse a otros órganos, en un proceso que se denomina metástasis; este proceso es la principal causa de muerte por cáncer. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, en 2015 se presentaron 8.8 millones de defunciones por cáncer. Dentro de los tipos de cáncer de mayor incidencia a nivel mundial, para ambos géneros, se encuentran los de pulmón, seno, colon, próstata, hígado, cervicouterino, entre otros.¹

Uno de los principales tratamientos contra el cáncer es la quimioterapia, en la que por medio de fármacos citotóxicos se busca eliminar a las células tumorales. Sin embargo, en múltiples ocasiones dichos tumores pueden presentar resistencia a los fármacos convencionales. Por lo anterior, existe una necesidad constante de nuevas moléculas bioactivas que puedan ser una alternativa a los fármacos usados comúnmente en la clínica.

Como parte del trabajo realizado en nuestro grupo de investigación sobre la síntesis y modificación estructural de sustancias bioactivas, se encontró que el 2,3-difenil-2*H*-indazol (**DBEC04**),² tiene actividad citotóxica de 125.8 y 96.43 μM contra células HeLa y SKLU-1, respectivamente. Aunque dicha citotoxicidad es modesta y su mecanismo de acción no es conocido, se planteó modificar su estructura para obtener derivados más potentes. La modificación realizada en este trabajo surge de la fusión de **DBEC04** con el producto natural combretastatina A-4 (**CA-4**).³ Este último compuesto, aislado inicialmente de *Combretum caffrum*, es bien conocido por su actividad citotóxica derivada de su interacción con la tubulina sobre el sitio de unión de la colchicina.⁴ Con esta idea, se diseñaron, sintetizaron y evaluaron dos derivados híbridos **JPINAPP09** y **JPINAPP18** (Figura 1).

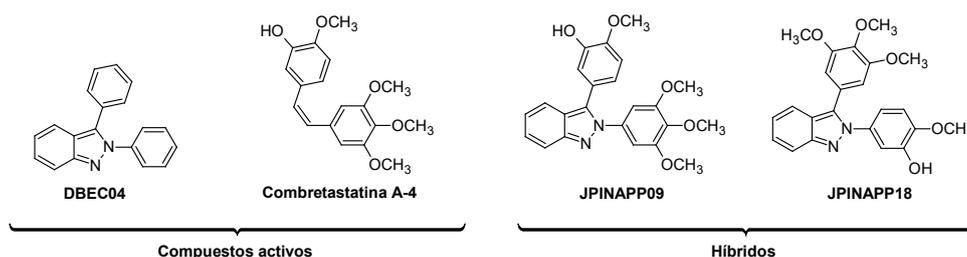
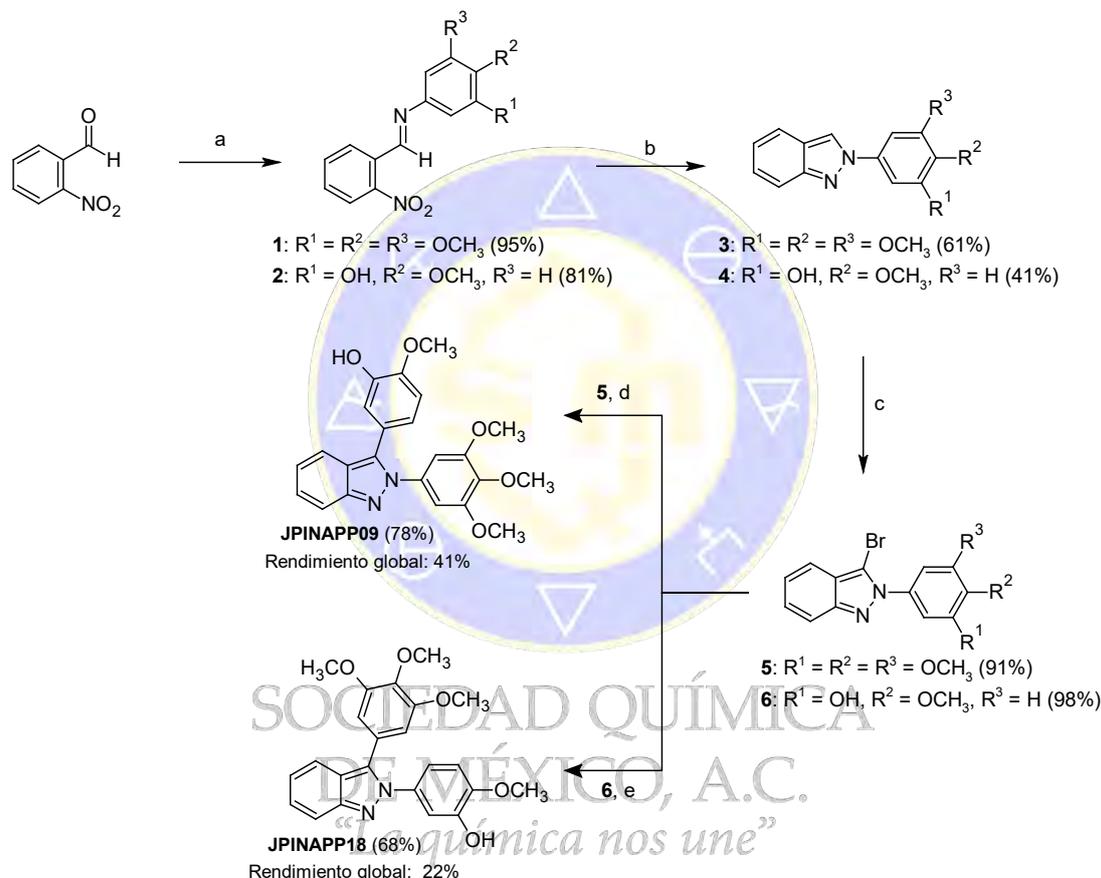


Figura 1. Estructura de los compuestos activos de partida y los híbridos diseñados.

Métodos

Síntesis Química

Los híbridos **JPINAPP09** y **JPINAPP18** se sintetizaron como se muestra en el Esquema 1. Partiendo de 2-nitrobenzaldehído comercial se prepararon las iminas **1** y **2** por calentamiento con microondas en etanol. Los 2-fenil-2*H*-indazoles **3** y **4** se obtuvieron mediante una reacción de Cadogan, que incluye la reducción del grupo nitro a nitreno seguida de una ciclación.⁵ Una bromación selectiva sobre la posición 3 del núcleo de indazol dio los compuestos **5** y **6**, que sirvieron para preparar los compuestos finales.⁶ El compuesto **JPINAPP09** se sintetizó empleando la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura sobre el intermediario **5** y una hidrólisis *in situ* que se ve favorecida por el medio básico de la reacción.⁷ El compuesto **JPINAPP18** se preparó mediante una modificación asistida por microondas de la reacción de acoplamiento anterior.



Reactivos y condiciones: a) Anilina sustituida, EtOH, microondas, 160 °C, 10 min.; b) P(OEt)₃, 150 °C, 1 h.; c) Br₂, AcOH, 25 °C, 10 h.; d) éster de pinacol del ácido 3-acetoxi-4-metoxifenilborónico, (AcO)₂Pd (0.3%), (C₆H₅)₃P (1%), Na₂CO₃, propanol, agua, reflujo, 3 h.; e) ácido 3,4,5-trimetoxifenilborónico, (AcO)₂Pd (1%), (C₆H₅)₃P (3%), Na₂CO₃, *n*-propanol, agua, microondas, 150 °C, 20 min.

Esquema 1. Síntesis de los híbridos **JPINAPP09** y **JPINAPP18**.

Actividad citotóxica

Las distintas líneas celulares se cultivaron en medio DMEM suplementado con 10% de suero fetal bovino y mantenidas en las condiciones estándar de cultivo (37 °C, 95% de humedad y 5% de CO₂). Las células fueron cosechadas y sembradas en placas de 96 pozos (7000 células/pozo en 200 µL de DMEM). Después de 24 horas, las células fueron tratadas con los compuestos disueltos en DMSO a diferentes concentraciones y se incubaron 48 horas. La viabilidad se determinó empleando el ensayo de MTT. La CI₅₀ se calculó mediante un ajuste no lineal a partir de la curva dosis-respuesta.²

Resultados y discusión

Los compuestos finales se obtuvieron en rendimientos globales moderados (41 y 22%, respectivamente, Esquema 1) y con puntos de fusión bien definidos. Ambos fueron caracterizados usando espectrometría de masas de alta resolución, RMN de ^1H y ^{13}C . Es importante mencionar que, en ambos casos, se trata de compuestos novedosos.

Los resultados para la evaluación de la actividad citotóxica sobre cinco líneas celulares de cáncer (HeLa (cervicouterino), PC3 (próstata), SKLU-1 (pulmón), MDA-MB-231 (mama), SW620 (colon)) se muestran en la Tabla 1. Ambos híbridos muestran mayor actividad que su precursor **DBEC04** contra células HeLa y SKLU-1. Además, es importante resaltar que el compuesto **JPINAPP09** tiene una potencia 42 veces mayor que **CA-4** contra células HeLa. También es notable la actividad de este compuesto contra la línea celular SKLU-1 y PC3. Otra observación importante es la selectividad relativa de este compuesto hacia células HeLa y SKLU-1.

Tabla 2. Actividad citotóxica de los compuestos sintetizados (CI_{50} [μM] \pm desviación estándar)

Compuesto	HeLa	PC3	SKLU-1	MDA-MB-231	SW620
JPINAPP09	0.16 ± 0.03	67.84 ± 1.06	6.63 ± 1.03	>120	>120
JPINAPP18	38.6 ± 13	>120	25.21 ± 15.70	>120	>120
DBEC04	125.8 ± 29.59	>120	96.43 ± 17.29	>120	>120
CA-4	6.76 ± 3.71	>120	3.42 ± 1.00	ND*	>120

*No determinado

En la Figura 2 se muestran ejemplos de imágenes de microscopía de campo claro donde se aprecia el efecto citotóxico de los compuestos **JPINAPP09** y **JPINAPP18** sobre células HeLa. Además, es apreciable un cambio con ambos compuestos en la morfología celular, al observarse algunas células esféricas e incluso debrí celular, comparado con el control de vehículo donde se observa la morfología poligonal clásica de dichas células.

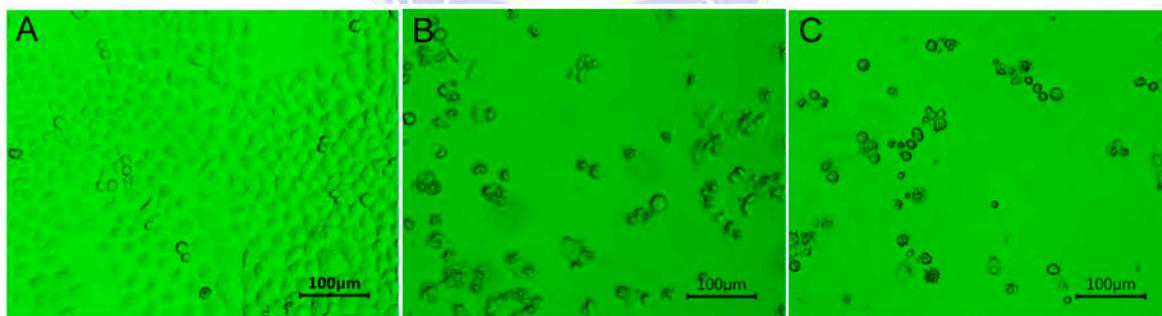


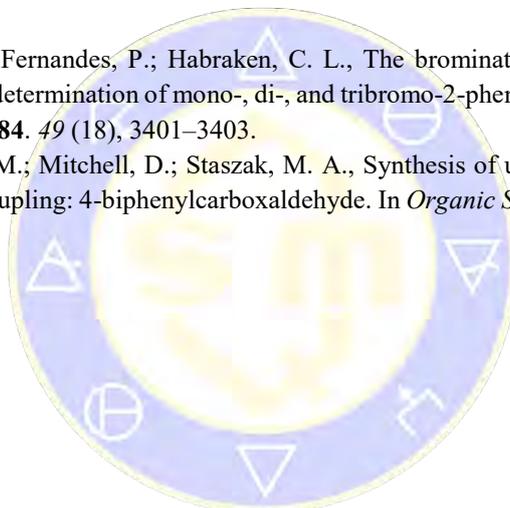
Figura 2. Efecto de los híbridos sintetizados sobre células HeLa a 48 h. A) Vehículo (DMSO); B) **JPINAPP09**; c) **JPINAPP18**.

Conclusiones

Los compuestos fueron sintetizados en rendimientos aceptables y en cantidad suficiente para su caracterización y evaluación en ensayos biológicos. La síntesis asistida por microondas fue de utilidad para el desarrollo de este trabajo, ya que permitió acceder a mejores rendimientos y menores tiempos de reacción. Los ensayos biológicos muestran que se lograron obtener compuestos con mejor actividad citotóxica que el precursor **DBEC04**. Además, el compuesto **JPINAPP09** mostró actividad citotóxica en el rango nanomolar contra células HeLa, misma que supera a la correspondiente para **CA-4**. Estudios posteriores son necesarios para definir el modo de acción de los nuevos compuestos, el cual, por la naturaleza híbrida de las moléculas, puede implicar más de un mecanismo.

Referencias

1. OMS Nota descriptiva. Cáncer. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/> (acceso 01 de agosto de 2018)
2. Pérez-Villanueva, J.; Yépez-Mulia, L.; González-Sánchez, I.; Palacios-Espinosa, J.; Soria-Arteche, O.; Sainz-Espuñes, T.; Cerbón, M.; Rodríguez-Villar, K.; Rodríguez-Vicente, A.; Cortés-Gines, M.; Custodio-Galván, Z.; Estrada-Castro, D., Synthesis and Biological Evaluation of 2H-Indazole Derivatives: Towards Antimicrobial and Anti-Inflammatory Dual Agents. *Molecules* **2017**, *22* (11), 1864.
3. Tron, G. C.; Pirali, T.; Sorba, G.; Pagliai, F.; Busacca, S.; Genazzani, A. A., Medicinal chemistry of combretastatin A-4: present and future directions. *Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, *49* (11), 3033–3044.
4. Lu, Y.; Chen, J.; Xiao, M.; Li, W.; Miller, D. D., An Overview of Tubulin Inhibitors That Interact with the Colchicine Binding Site. *Pharmaceutical Research* **2012**, *29* (11), 2943–2971.
5. Cadogan, J. I. G.; Mackie, R. K., 2-Phenylindazole. In *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: **2003**.
6. Waalwijk, P. S.; Cohen-Fernandes, P.; Habraken, C. L., The bromination of 2-phenyl-2H-indazole. Formation and structure determination of mono-, di-, and tribromo-2-phenyl-2H-indazoles. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49* (18), 3401–3403.
7. Huff, B. E.; Koenig, T. M.; Mitchell, D.; Staszak, M. A., Synthesis of unsymmetrical biaryls using a modified suzuki cross-coupling: 4-biphenylcarboxaldehyde. In *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: **2004**.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis, caracterización y evaluación *in silico* de derivados de Pirazoles como inhibidores de la HDAC6 y Aurora cinasa A.

Irving Balbuena Rebolledo^{1,2}, José Correa Basurto², Efrén V. García-Báez¹, Itzia Irene Padilla Martínez¹.

¹Laboratorio de Química Supramolecular y Nanociencias, Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Barrio La Laguna Ticomán, Ciudad de México 07340, México, ²Laboratorio de Biofísica y Biocatálisis, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Salvador Díaz Mirón s/n, Casco de Santo Tomás, Ciudad de México 11340, México

irving.balbu@gmail.com

Resumen

El cáncer es una de las enfermedades que causa la muerte de millones de personas en el mundo, según datos de la organización mundial de la salud (OMS) cada año mueren 8.2 millones de personas debido a este padecimiento. En este trabajo se llevó a cabo un estudio de acoplamiento molecular (Docking) de una serie de compuestos derivados del pirazol como potenciales inhibidores de la enzima histona desacetilasa 6 (HDAC6) y la aurora cinasa A (AURKA), enzimas sobreexpresadas en el cáncer, para su posterior síntesis y caracterización química.

Introducción

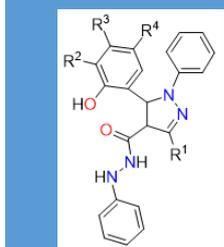
En la actualidad existen un gran número de enfermedades que aquejan a la población mundial, esto debido principalmente a una posible modificación en los hábitos alimenticios, ambientales, estilos de vida, etc. Entre ellas está el cáncer, que año con año cobra la vida de millones de personas en el mundo, este padecimiento se manifiesta como un crecimiento anormal en el número de células, debido principalmente a una alteración en los mecanismos de división y muerte celular lo que genera el desarrollo de tumores o masas anormales, las cuales se pueden presentar en cualquier parte del organismo, dando lugar a más de 100 tipos de cáncer que se denominan según la zona de desarrollo, por ejemplo: cáncer de mama, colon, hígado, pulmón, etc. (OMS, 2016). La síntesis de nuevos compuestos químicos para combatir este padecimiento es un campo fértil para aquellas investigaciones que buscan optimizarlos con los ya existentes.

Uno de los métodos estudiados en la actualidad es el diseño de nuevos compuestos asistidos por computadora el cual ha venido a revolucionar la industria química medicinal, ya que este método ha permitido además la optimización y la selección de compuestos con mejor actividad biológica (Medina et al., 2015).

En este trabajo se determinó la afinidad de compuestos derivados del pirazol, Tabla.1, por las enzimas HDAC6 y AURKA, por estudios de acoplamiento molecular (docking), para su posterior síntesis y caracterización.

Tabla 1. Serie de compuestos derivados del pirazol propuestos.

Molécula	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H
b	OCH ₃	H	H
c	H	OCH ₃	H
d	H	OH	H
e	H	H	OH
f	H	H	F
g	H	H	NO ₂
h	H	H	Br
i	H	H	Cl



1 R = Me 2 R = Ph

Antecedentes

HDAC6 es una enzima que modula la acetilación de alfa-tubulina y participa en la red de microtúbulos, está relacionada en la desacetilación de histonas y substratos no histónicos. Consiste en 1215 residuos de aminoácidos y contiene 2 dominios desacetilasa catalíticos. HDAC6 tiene varias funciones biológicas en células humanas, su sobreexpresión se ha visto asociada a muchas enfermedades neurodegenerativas y a varios tipos de cáncer como linfoma, leucemia, ovario, mama, etc. Por lo que se necesita de la búsqueda de nuevos compuestos químicos que inhiban su sobreexpresión para el control de estas enfermedades (D'Mello, 2009).

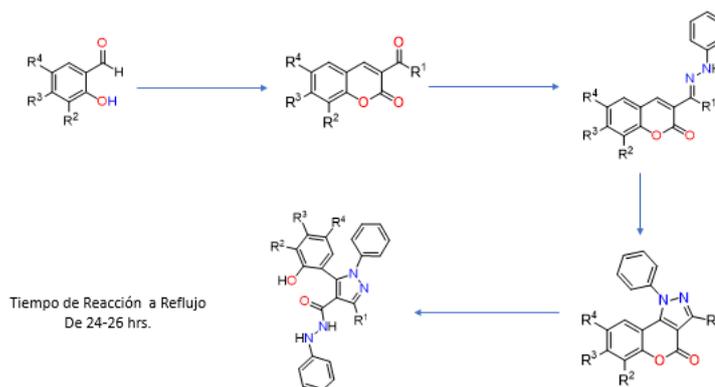
Otra de las enzimas implicadas en el desarrollo de cáncer es la aurora cinasa A (AURKA) que es una de las 3 serina/treonina cinasa (A, B, C) que se conservan evolutivamente y que regulan en la progresión mitótica en diversos organismos. Varios estudios han evaluado la importancia de la aurora cinasa A en el cáncer de mama, los polimorfismos en el gen AURKA se han visto asociados con un mayor riesgo de cáncer de mama primario. Aurora cinasa A se ha demostrado que modula la actividad de los genes supresores de tumores (Marumoto., 2005).

Este trabajo de investigación está dirigido hacia el desarrollo de una nueva ruta de síntesis que incorpore un anillo de pirazol al farmacóforo base cumarina. El pirazol es un anillo aromático de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones relativas 1 y 2. Su aromaticidad se debe a la presencia de un sistema cíclico de cinco orbitales π conjugados con 6 electrones (Shawali, 1993). Los dos átomos de nitrógeno se consideran químicamente diferentes, pues el que se encuentra en la posición 1 aporta un par de electrones π al anillo aromático y forma un enlace con un átomo de hidrógeno el cual posee carácter ácido. Mientras que el átomo de nitrógeno en la posición 2 tiene el par de electrones de no enlace fuera del heterociclo, lo cual le permite al pirazol actuar como base o como nucleófilo. (Padilla-Martinez, 1995). La búsqueda de compuestos biológicamente activos realizando modificaciones a sistemas de anillos juega un papel importante en el diseño de fármacos. Los derivados de pirazoles han recibido una atención considerable debido a sus importantes aplicaciones en la industria química medicinal, presentando propiedades antiinflamatorias, antihipertensivas, herbicidas, insecticidas, fungicidas y recientemente se ha investigado sus propiedades antineoplásicas.

El acoplamiento molecular o docking tiene como finalidad buscar la conformación y posición óptima de un ligando dentro de un blanco molecular o la posición y conformación más favorable de 2 moléculas (Bello et al., 2013). En la actualidad existen diversos métodos para desarrollar un modelado molecular aplicado al diseño de compuestos químicos. Desde los diversos métodos que se emplean para optimizar la geometría de los ligandos, hasta el tratamiento que se le da a la proteína blanco. Incluso los distintos métodos para el cálculo de la cantidad de conformaciones que se obtendrán, como el número de evaluaciones y el algoritmo de búsqueda (Källblad et al., 2004).

Metodología

La síntesis se llevó a cabo en cuatro pasos, tomando como base a la cumarina, la síntesis de los derivados cumarínicos ha sido ampliamente desarrollada como consecuencia de sus propiedades y aplicaciones, reportándose diversas rutas de síntesis (Rong et al., 2007). Para la síntesis de derivados de pirazoles a partir de la ciclación de hidrazonas derivadas de la cumarina, usando como catalizador acetato cúprico, se llevará a cabo usando la metodología reportada por Padilla-Martinez, 2011. En el Esquema 1 se muestra la reacción general para la síntesis de los compuestos derivados del pirazol.



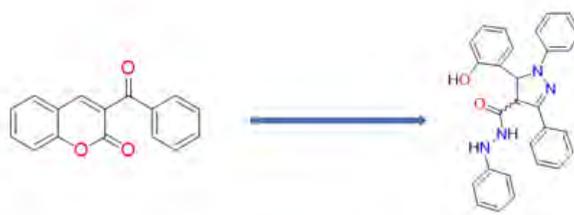
Esquema 1. Reacción general para síntesis de derivados de pirazol.

En el caso de caracterización estructural se utilizaron dos espectroscopias: resonancia magnética nuclear (RMN) e infrarrojo (IR).

Para el estudio de docking se llevó a cabo con la versión de Auto Dock 4.2.3, cuyo algoritmo permite la flexibilidad completa de ligandos pequeños. Las enzimas fueron descargadas del Protein Data Bank.

Resultados

Se logró la síntesis de derivado de pirazol partiendo de la cumarina, en la cual se obtuvo un compuesto blanco fluorescente a la luz UV, soluble en DMSO y con un rendimiento del 34%.



Esquema 2. Reacción directa para la obtención del derivado de pirazol partiendo de la cumarina



Figura 1. Compuesto fluorescente a la luz UV.

Los estudios de acoplamiento molecular para cada uno de los ligandos diseñados se lograron en las dos enzimas que se tienen como posibles blancos terapéuticos, tanto la histona desacetilasa 6 como la aurora cinasa A, ambas enzimas sobre-expresadas en cáncer.

Tabla 2. Valores de energía libre y resultados de la regla de lipinski (puntaje) de los derivados de pirazol para la selección de los mejores compuestos en HDAC6.

Compuesto	Puntaje	$-\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$	Total	%
Ideal	8	10	18	100
1d	7	7.73	14.73	82
1f	7	7.56	14.56	81
1i	7	8.12	15.12	84
2a	6	7.77	13.77	77
2f	6	7.79	13.79	77
2g	7	9.97	16.97	94

Tabla 3. Valores de energía libre y resultados de la regla de Lipinski (puntaje) de los derivados de pirazol para la selección de los mejores compuestos en aurora cinasa A.

Compuesto	Puntaje	$-\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$	Total	%
Ideal	8	10	18	100
1a	7	8.45	15.45	87
1h	7	8.79	15.79	89
1i	7	9.63	16.63	93
2a	6	9.39	15.39	87
2g	6.5	9.23	15.73	87
2i	6	7.69	13.69	76

Los compuestos que presentaron los mejores porcentajes con relación a su energía de unión y al puntaje obtenido en la regla de Lipinski, presentaron interacciones de tipo π -catión, Van der Waals y puentes de hidrógeno, en la Figura 2 se observan las interacciones con los residuos aminoácidos que de acuerdo a literatura reportada coinciden con otros compuestos ya probados que inhiben la histona desacetilasa 6 y la aurora cinasa A.

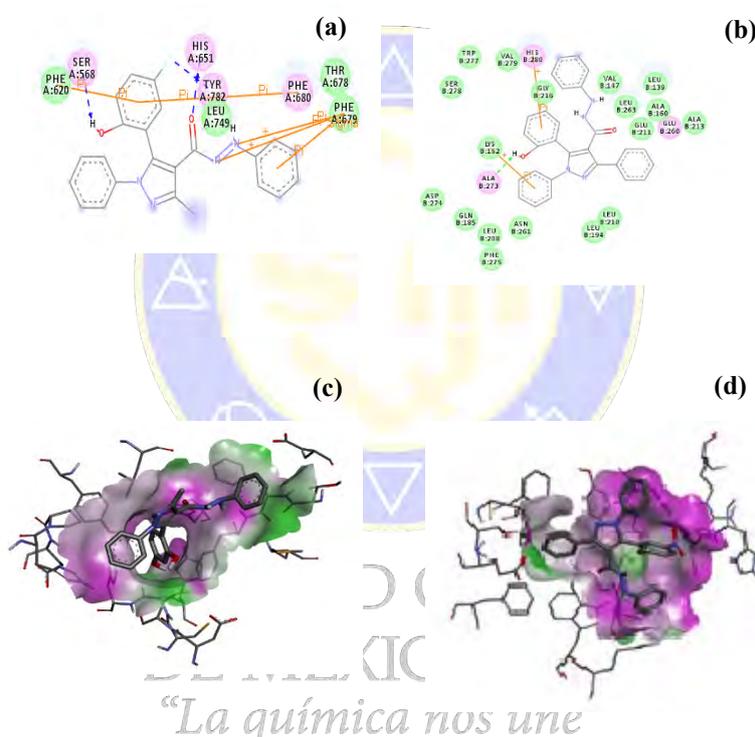


Figura 2. Interacción del compuesto **2a** con los residuos de aminoácidos en HDAC6 (izq.) y en aurora cinasa A (der.). (a) y (b) representación 2D; (c) y (d) representación en 3D.

Conclusión:

Los compuestos sintetizados derivados de pirazol tienen potencial como inhibidores duales de HDAC6 y Aurora Cinasa A, de acuerdo con las representaciones en 2D y 3D del estudio de acoplamiento molecular. El procedimiento de síntesis propuesto produce rendimientos de moderados a bajos. El estudio *in silico* muestra que los derivados de pirazoles tienen mejor energía libre en relación a otros compuestos químicos ya sintetizados y que han sido probados como inhibidores de HDAC6 y AURKA.

Referencias

Bello, M., Martínez-Archundia, M., Correa-Basurto, J. Auto-mated docking for novel drug discovery. *Expert Opinion on Drug Discovery* **2013**, 821-834.

D'Mello, S.R., Histone deacetylases as targets for the treatment of human neurodegenerative diseases. *Drug News Perspect.* **2009**, 22, 513-524.

Källblad, P., Mancera, R., Todorov, N. Assessment of Multiple Binding Modes in Ligand-Protein Docking. *J. Med. Chem.* **2004**, 3334-3337.

Kirsten, G., Christoffer, H., Peter A. J. Epigenetic changes in cancer. *AP MIS* **2007**, *115*, 1039-1059.

Marumoto, T., Zhang, D., Saya, H. Aurora-A- a guardian of poles. *Nat Rev Canc.* **2005**, *5*, 42-50.

Medina-Franco, J.L., Fernández-de Gortari, E., Naveja, J.J. Avances en el diseño de fármacos asistido por computadora. *Educación Química (UNAM)* **2015**, *26*, 180-186.

Organización Mundial de la Salud (OMS). (s. f.). 10 datos sobre el cáncer. Recuperado el 2 de enero de **2017**, de: <http://www.who.int/features/factfiles/cancer/facts/es/>.

Padilla-Martinez, I., Flores-Larios, I.Y, Garcia-Baez, E., Martinez-Martinez, J.F. X-Ray Supramolecular Structure, NMR Spectroscopy and Synthesis of 3-Methyl-1-phenyl-1H-chromeno (4,3-c) pyrazol-4-ones Formed by the Unexpected Cyclization of 3-(1-(Phenyl-hydrazono)ethyl)-chromen-2-ones. *J. Chem. Cryst.* **2011**, *16*, 915-932.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y actividad citotóxica de nuevos derivados de indazol análogos a combretastatina A-4

Martha Leyte Lugo¹, Jaime Pérez Villanueva¹, Ignacio González Sánchez², Juan Francisco Palacios Espinosa¹, Olivia Soria Arteché¹

¹Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), CDMX 04960, México.

²Catedrático CONACYT Comisionado al Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), CDMX 04960, México

mleyte@correo.xoc.uam.mx; jpvillanueva@correo.xoc.uam.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de 12 derivados indazólicos análogos a combretastatina A-4, diseñados a partir de dos compuestos bioactivos obtenidos previamente en nuestro laboratorio. Los ensayos preliminares de actividad citotóxica muestran que varios compuestos son activos a 50 μ M, destacando las moléculas **7** y **9** donde se observa una viabilidad celular menor al 50% contra cuatro líneas celulares.

Introducción

El cáncer sigue siendo un problema de salud pública y es la segunda causa de muerte a nivel mundial según datos de la Organización Mundial de la Salud.¹ La búsqueda y el diseño de nuevos compuestos con actividad anticancerígena resulta ser una alternativa para la obtención de moléculas con una mayor potencia y/o eficacia, reduciendo los efectos colaterales que los actuales fármacos provocan en los pacientes con cáncer. Uno de los núcleos comúnmente utilizados en el descubrimiento de moléculas biológicamente activas es el indazol, presente en un amplio número de compuestos bioactivos, incluyendo compuestos con propiedades anticancerígenas.² Como parte de nuestro esfuerzo en la búsqueda de compuestos con actividad anticancerígena, en un estudio reciente se sintetizaron dos derivados híbridos **JPINAPP09** y **JPINAPP18**, diseñados por la fusión de los compuestos citotóxicos 2,3-difenil-2*H*-indazol y combretastatina A-4.^{3,4} Estos compuestos mostraron buena actividad citotóxica sobre células HeLa y SKLU-1 (Figura 1). Considerando los resultados mencionados y dando continuidad al estudio anterior, en este trabajo se presenta la síntesis y evaluación preliminar de nueve derivados, Figura 1. Los compuestos presentados incluyen estructuras simplificadas de **JPINAPP09** y **JPINAPP18**, así como la combinación de sus patrones de sustitución.

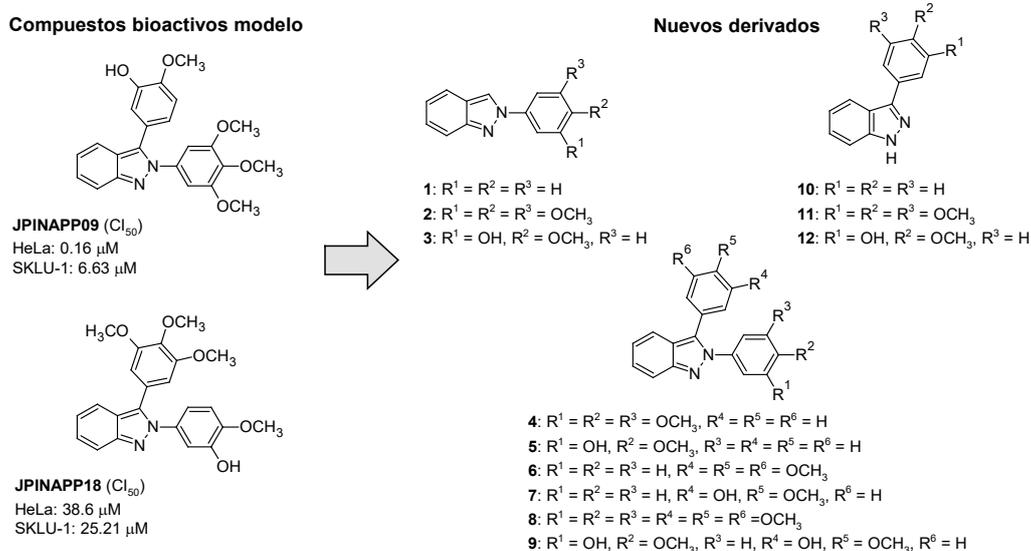
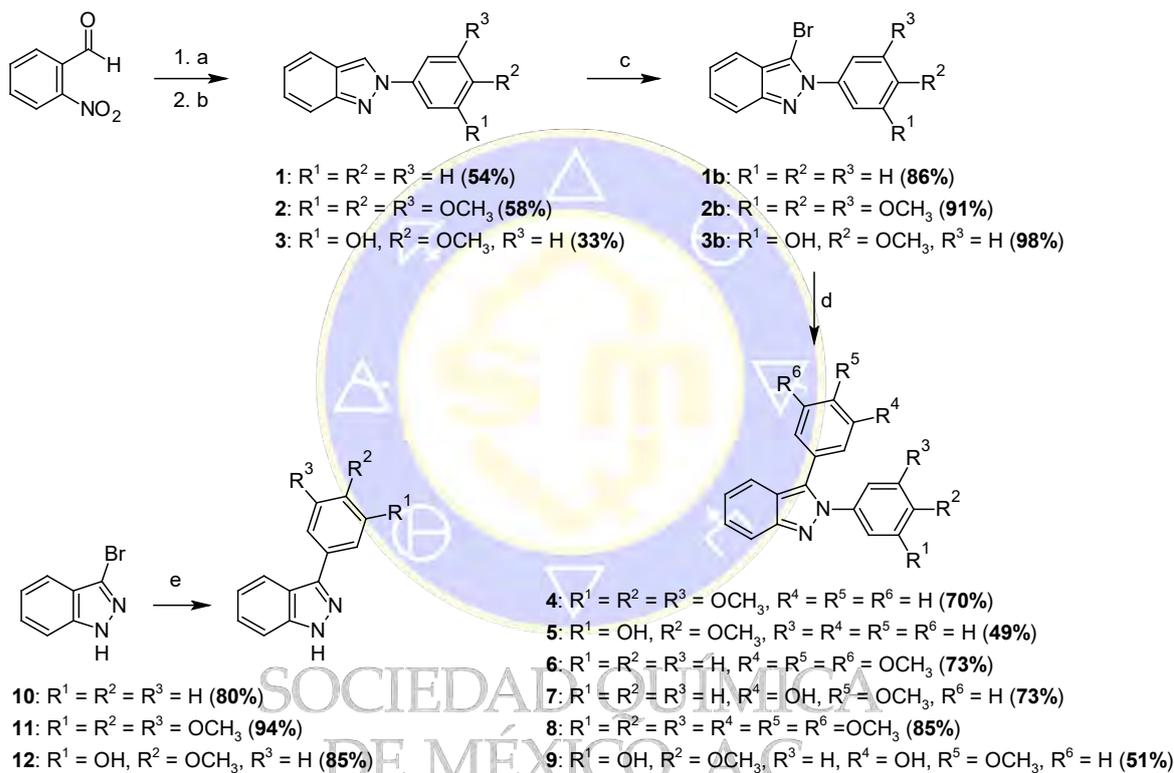


Figura 1. Estructura y actividad de dos compuestos modelo y los nuevos derivados diseñados.

Métodos

Síntesis química

Los derivados **1–9** fueron sintetizados como se muestra en el Esquema 1. Partiendo de 2-nitrobenzaldehído comercial y la anilina sustituida adecuada, se prepararon las iminas correspondientes por calentamiento por microondas en etanol, las iminas fueron aisladas por cristalización y se hicieron reaccionar con fosfito de trietilo para dar los 2-fenil-2H-indazoles **1–3**.⁵ Posteriormente, la bromación en la posición 3 del núcleo de indazol dio los intermediarios **1b–3b**,⁶ que sirvieron para preparar los compuestos **4–9** empleando un acoplamiento de Suzuki-Miyaura.⁷ Por otra parte, los derivados **10–12** se prepararon a partir del 3-bromo-1H-indazol comercial mediante la reacción de acoplamiento asistida por microondas.



Reactivos y condiciones: a) Anilina sustituida, EtOH, Microondas, 160 °C, 10 min.; b) P(OEt)₃, 150 °C, 1 h.; c) Br₂, AcOH, 25 °C, 10 h.; d) Ácido fenilborónico adecuado o éster de pinacol de 3-acetoxi-4-metoxifenilborónico, (AcO)₂Pd (0.3%), (C₆H₅)₃P (1%), Na₂CO₃, propanol, agua, reflujo, 2-3 h.; e) Ácido fenilborónico adecuado o éster de pinacol de 3-acetoxi-4-metoxifenilborónico, (AcO)₂Pd (1%), (C₆H₅)₃P (3%), Na₂CO₃, *n*-propanol, agua, microondas, 150 °C, 20 min.

Esquema 1. Síntesis de los derivados de indazol.

Determinación de la Actividad citotóxica

Los compuestos fueron evaluados sobre cinco líneas celulares de cáncer: HeLa (cervicouterino), PC3 (próstata), SKLU-1 (pulmón), K562 (leucemia), SW620 (colon). Las células se cultivaron en medio DMEM suplementado con 10% de suero fetal bovino (SFB), manteniéndolas en condiciones de cultivo estándar (37 °C, 95% de humedad y 5% de CO₂). Las células se dejaron crecer a una densidad del 80% y luego se cosecharon usando PBS/EDTA estéril (pH 7.4) antes de comenzar cada experimento. Las células se sembraron en placas de 96 pozos (7 000 células/pozo). Después de 24 h, las células se expusieron a los compuestos de prueba disueltos en DMSO a una concentración de 50 μM. El tiempo de exposición fue de

48 h, para posteriormente determinar el porcentaje de viabilidad mediante la técnica del MTT. La absorbancia del formazán se determinó para cada pozo a 540 nm y su viabilidad se relacionó con el vehículo (100%).

Resultados y discusión

Los compuestos sintetizados se obtuvieron en rendimientos que van de moderados a buenos. Es importante mencionar que nueve de los doce indazoles sintetizados y evaluados son estructuras novedosas. La caracterización de los derivados se realizó usando espectrometría de masas de alta resolución, RMN de ^1H y ^{13}C . Los resultados para la evaluación de la actividad citotóxica de los compuestos se muestran en la Tabla 1. Los compuestos que disminuyeron la viabilidad celular de manera más importante son **7** y **9**, para los cuales se observa una viabilidad menor al 50% contra células HeLa, PC3, SKLU-1 y K562. Estos compuestos poseen el sustituyente 3-hidroxi-4-metoxifenil sobre la posición tres del indazol. Al eliminar el sustituyente fenilo de la posición 3 (compuestos **1–3**) del indazol o el de la posición 2 (compuestos **10–12**), aumentan los valores de viabilidad, observándose en algunos casos resultados donde es promovida la proliferación celular (viabilidad > 100%). Vale la pena mencionar que estos resultados son importantes ya que pueden ser explotados con otra aplicación.

Tabla 3. Porcentaje de viabilidad celular después del tratamiento con los derivados **1–12** a 50 μM

Compuesto	HeLa	PC3	SKLU-1	K562	SW620
1	130.9	95.5	143.3	102.42	118.97
2	74.5	56.4	74.8	98.72	91.13
3	124.9	75.2	125.4	86.42	120.76
4	55.9	50.0	61.2	60.81	84.7
5	58.8	59.5	56.2	56.4	77.8
6	53.7	58.1	57.9	68.4	86.7
7	48.7	43.7	37.7	45.5	71.6
8	57.8	42.7	61.4	51.4	73.9
9	42.3	45.3	36.4	43.3	61.2
10	108.8	80.9	120.5	99.6	99.9
11	75.3	74.7	78.5	67.2	73.1
12	65.4	69.8	76.4	71.6	81.5
CA-4*	42.0	95	31	47.8	80.2

*combretastatina A-4

En la Figura 2 se muestran imágenes de microscopía de campo claro donde se observa el efecto citotóxico del compuesto **9** sobre células HeLa y SKLU-1. Hay un cambio muy evidente en la morfología celular y una disminución muy importante en la cantidad de células con la morfología poligonal característica para las células vivas de esas líneas celulares. También, se observan algunas células esféricas e incluso restos celulares, comparado con el control de vehículo donde se aprecia la morfología poligonal clásica de dichas células. La presencia de pequeños corpúsculos esféricos refringentes después del tratamiento con el compuesto **9**, tanto en células HeLa como en SKLU-1, sugieren la presencia de cuerpos apoptóticos, por lo que sería de gran interés caracterizar el tipo de muerte celular que induce dicho compuesto.

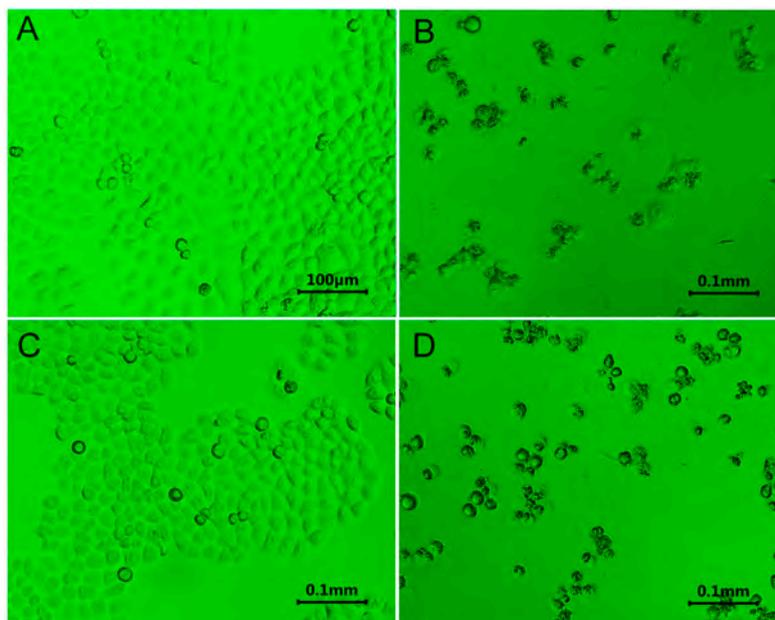


Figura 2. Efecto del compuesto **9** sobre células HeLa y SKLU-1 a 48 h. A) Células HeLa con vehículo (DMSO); B) Células HeLa tratadas con **9**; C) Células SKLU-1 con vehículo (DMSO); D) Células SKLU-1 tratadas con **9**.

Conclusiones

Los compuestos fueron obtenidos en rendimientos aceptables y en cantidad suficiente para realizar los ensayos de actividad citotóxica. Es importante mencionar que una modificación asistida por microondas para la reacción de Suzuki-Miyaura implementada en este trabajo permitió obtener en buenos rendimientos los 3-fenil-1*H*-indazoles. Se observó efecto citotóxico en los ensayos preliminares, donde destacan los compuestos **7** y **9** con valores de viabilidad menores a 50% en la mayoría de las líneas celulares, lo cual nos motiva a continuar la investigación sobre este tipo de derivados. Adicionalmente, las imágenes de microscopía sugieren que **9** puede inducir apoptosis en las líneas celulares analizadas.

Referencias

1. OMS Nota descriptiva. Cáncer. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/> (acceso 01 de agosto de 2018)
2. Ali, N.A.; Dar, B.A.; Pradhan, V.; Farooqui, M. Chemistry and Biology of Indoles and Indazoles: A Mini-Review. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry* **2013**, *13*, 1792–800.
3. Pérez-Villanueva, J.; Yépez-Mulia, L.; González-Sánchez, I.; Palacios-Espinosa, J.; Soria-Arteche, O.; Sainz-Espuñes, T.; Cerbón, M.; Rodríguez-Villar, K.; Rodríguez-Vicente, A.; Cortés-Gines, M.; Custodio-Galván, Z.; Estrada-Castro, D., Synthesis and Biological Evaluation of 2*H*-Indazole Derivatives: Towards Antimicrobial and Anti-Inflammatory Dual Agents. *Molecules* **2017**, *22*, 1864.
4. Lu, Y.; Chen, J.; Xiao, M.; Li, W.; Miller, D. D., An Overview of Tubulin Inhibitors That Interact with the Colchicine Binding Site. *Pharmaceutical Research* **2012**, *29*, 2943–2971.
5. Cadogan, J. I. G.; Mackie, R. K., 2-Phenylindazole. In *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: **2003**.
6. Waalwijk, P. S.; Cohen-Fernandes, P.; Habraken, C. L., The bromination of 2-phenyl-2*H*-indazole. Formation and structure determination of mono-, di-, and tribromo-2-phenyl-2*H*-indazoles. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 3401–3403.
7. Huff, B. E.; Koenig, T. M.; Mitchell, D.; Staszak, M. A., Synthesis of unsymmetrical biaryls using a modified suzuki cross-coupling: 4-biphenylcarboxaldehyde. In *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc.: **2004**.

Síntesis y evaluación biológica de análogos 2-metilen-oxi de 4,7-dicloro-quinaldina con potencial actividad antibacteriana y citotóxica

Hernán Valle¹, Víctor Campos⁵, Raquel Palao-Suay³, María Rosa Aguilar³, Julio San Román³, José Becerra⁴, Bernabé Rivas², Ramalinga Viswanathan Mangalaraja¹

¹Laboratorio de Cerámicos Avanzados y Nanotecnología, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, 4089100, Chile. ²Departamento de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, 4089100 Concepción, Chile. ³Grupo de Biomateriales, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España. ⁴Laboratorio de Química de Productos Naturales, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, 4089100, Chile. ⁵Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción, 4089100, Chile.

E-mail: havallez@gmail.com

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de acrilato de 4,7-dicloro-2-quinolinmetilo (AQM), 4,7-dicloro-2-quinolinmetanol (QM), benzoato de 4,7-dicloro-2-quinolinmetilo (2QMB) y 4,7-dicloro-quinaldina. La actividad antibacteriana sobre *P. aureginosa* y *S. aureus* meticilinoresistente (SAMR) de estas 4 moléculas fue evaluada mediante el bioensayo de pozos en agar. Solamente AQM y QM a 40 mg mL⁻¹ en DMSO fueron activos contra SAMR con valores de halo de inhibición de 6 y 10 mm, respectivamente. También fue evaluada la actividad citotóxica *in vitro* de AQM y QM sobre células de carcinoma de mama humano (MDA-MB-453) mediante el bioensayo MTT y los valores de CI₅₀ obtenidos fueron 4.9 y 8.3 µg mL⁻¹, respectivamente. Estos resultados contribuyen a la búsqueda de nuevas moléculas con miras a su posible aplicación en la terapia antibacteriana y/o anticancerígena.

Agradecimientos

H. Valle agradece a FONDECYT por la beca otorgada para los estudios posdoctorales (Proyecto N°3160296). Los autores también reconocen el apoyo financiero del proyecto MAT2017-84277-R.

Referencias

1. Bisacchi, G. S. *J. Med. Chem.* **2015**, 58 (12), 4874–4882.
2. Machan, Z. A.; Taylor, G. W.; Pitt, T. L.; Cole, P. J.; Wilson, R. *J. Antimicrob. Chemother.* **1992**, 30 (5), 615–623.
3. Heeb, S.; Fletcher, M. P.; Chhabra, S. R.; Diggle, S. P.; Williams, P.; Cámara, M. *FEMS Microbiol. Rev.* **2011**, 35 (2), 247–274.
4. Singh, S.; Roy, K. K.; Khan, S. R.; Kashyap, V. K.; Sharma, A.; Jaiswal, S.; Sharma, S. K.; Krishnan, M. Y.; Chaturvedi, V.; Lal, J.; Sinha, S.; Dasgupta, A.; Srivastava, R.; Saxena, A. K. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, 23 (4), 742–752.
5. de Souza, M. V. N.; Pais, K. C.; Kaiser, C. R.; Peralta, M. A.; de L. Ferreira, M.; Lourenço, M. C. S. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, 17 (4), 1474–1480.
6. Esparza-Ruiz, A.; Herrmann, C.; Chen, J.; Patrick, B. O.; Polishchuk, E.; Orvig, C. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 393, 276–283.
7. Pachter, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75 (12), 3026–3027.
8. Brantner, A.; Maleš, Ž.; Pepeljnjak, S.; Antolić, A. *J. Ethnopharmacol.* **1996**, 52 (2), 119–122.
9. Salvaggio, F.; Hodgkinson, J. T.; Carro, L.; Geddis, S. M.; Galloway, W. R. J. D.; Welch, M.; Spring, D. R. *European J. Org. Chem.* **2015**, 2016 (3), 434–437.
10. Lambert, P. A. *J. R. Soc. Med.* **2002**, 95 Suppl 41, 22–26.
11. Ruiz, J. *J. Antimicrob. Chemother.* **2003**, 51 (5), 1109–1117.
12. Jablonska-Wawrzycka, A.; Barszcz, B.; Zienkiewicz, M.; Hodorowicz, M.; Jezierska, J.; Stadnicka, K.; Lechowicz, L.; Kaca, W. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 129, 632–642.

CONTENIDO

Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuro de cobre y su correlación en el proceso de flotación.....	821
Efecto del medio en la digestión ácida asistida por microondas de minerales para la cuantificación de Au	826



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuro de cobre y su correlación en el proceso de flotación

Delia Monserrat Ávila Márquez¹, Iván Alejandro Reyes Domínguez^{1,2}, Alien Blanco Flores³

¹ Instituto de Metalurgia-Universidad Autónoma de San Luis Potosí, C.P. 78210 San Luis Potosí, S.L.P. México. monse_ang19@hotmail.com

² Catedrático CONACYT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, C.P. 03940, Cd. de México, México

³ División de Ingeniería Mecánica, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-Marquesa Km 22, Santiago Tilapa, C.P. 52650, Santiago Tianguistenco, Estado de México, México

Resumen

Los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros metálicos) son estables en circuitos ácidos de flotación, a diferencia de los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos (XF) resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de pH \approx 10.5. Aunque los XF parecen ser una excelente opción, actualmente existe escasa información sobre la evaluación del uso de los XF en la flotación de valores metálicos o cualquier otra fase y por lo tanto no existe información sobre los mecanismos de adsorción en la interface sólido-líquido y su efecto en el desarrollo de la flotación. El principal objetivo de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de sulfuro de cobre con dos colectores de XF en medio ácido para su uso en la recuperación de cobre.

Introducción.

Los principales minerales de sulfuro de cobre son calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y enargita (Cu_3AsS_4). La fuente principal de cobre son los depósitos de mineral pórfido que es la combinación de los minerales antes mencionados. Un mineral de sulfuro de cobre contiene varios niveles de sulfuro de hierro que generalmente incluyen pirita (FeS_2) y pirrotita (Fe_{1-x}S).

Los reactivos estándar de flotación son colectores de clase tiol con base de sulfuro que pueden agruparse en las principales familias de xantato, ditiofosfato, tionocarbamato y tiocarbamato (Cheminova Danna Float). El problema principal que conlleva el uso de estos colectores es que estos son inestables en medio ácido, por lo que es necesario buscar y probar nuevas alternativas de usos de colectores que puedan mejorar la recuperación de valores metálicos, sin la necesidad de realizar etapas de neutralización.

Ha sido demostrado que los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros metálicos) son estables en circuitos ácidos de flotación, a diferencia de los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos (XF) resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de pH \approx 10.5. (Ackerman, 2000)

Aunque los XF parecen ser una excelente opción, actualmente existe escasa información sobre la evaluación del uso de los XF en la flotación de valores metálicos o cualquier otra fase y por lo tanto no existe información sobre los mecanismos de adsorción en la interface sólido-líquido y su efecto en el desarrollo de la flotación. El principal objetivo de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de sulfuros de cobre con dos colectores de XF en medio ácido para su uso en la recuperación de cobre.

Metodología

El mineral se caracterizó antes y después de la adsorción, mediante las técnicas de MEB, FT-IR, DRX, XPS y EAA.

Posteriormente se obtuvo el tiempo de equilibrio y la capacidad de máxima adsorción mediante la obtención de cinéticas e isothermas de adsorción. En la cinética se puso en contacto una determinada cantidad del mineral con un volumen de la solución del colector a una concentración de 20 mg/L. Cada intervalo de tiempo, se retiró una muestra, y se cuantificó la cantidad de colector no adsorbido, a través de UV-vis a una longitud de onda de 274 nm. Él estudio se siguió variando el pH de trabajo entre 2, 4 y 6.

Para la isoterma de adsorción se puso en contacto una determinada cantidad de mineral, con un volumen de la solución del colector en un rango de concentraciones entre 5-45 mg/L, durante el tiempo de equilibrio determinado en la cinética de adsorción. Al finalizar este tiempo, se retiraron las muestras y se cuantificó la cantidad de colector no adsorbido utilizando la técnica antes mencionada.

Los datos experimentales que se obtuvieron de las cinéticas e isothermas de adsorción se utilizaron para aplicar diferentes modelos matemáticos para determinar cuál describió mejor el proceso de adsorción del colector en la superficie del mineral.

Discusión de resultados

Las micrografías (Figura 1 a-b) mostraron que el mineral tiene una superficie porosa, formada por la aglomeración de partículas, así mismo los bordes tienen una definición clara características de los minerales. Sin embargo, cuando el colector se adsorbió la morfología cambió haciéndose menos rugosa además se observó que los bordes perdieron definición corroborando la adsorción del colector sobre la superficie del mineral (Figura 1 c-d).

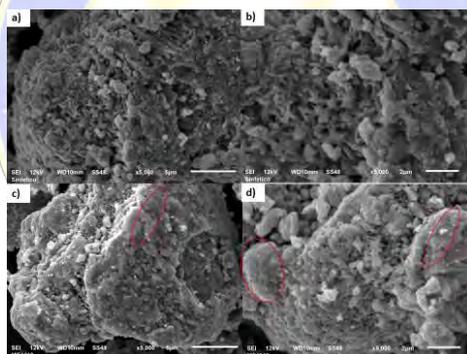


Figura 1: Micrografías de SEM del mineral antes (a y b) y después de la adsorción del colector (c y d).

El espectro IR del colector C-4940 presentó bandas características en la región de 2970-650 cm^{-1} . Las bandas de 2963 cm^{-1} correspondieron al grupo C-H, mientras que las bandas 1746 y 1264 cm^{-1} correspondieron a los grupos C=O y C-O respectivamente, las bandas de 1126 y 665 cm^{-1} pertenecieron a los grupos C=S y C-S, la banda de 2875 cm^{-1} es del grupo CH₂-O, las bandas de 1470 y 1371 cm^{-1} se atribuye al grupo CH₃ asimétrico y CH₃ simétrico, la banda de 778 cm^{-1} es correspondiente a -O-C=O.

El espectro IR del mineral (Figura 2) mostró bandas a 800-1200 cm^{-1} que correspondieron a las vibraciones del mineral (Karikalán et al., 2017). La banda a 2168 cm^{-1} coincide con las señales del mineral reportadas por (Suja et al., 2013). Las bandas alrededor de 1974-2024 cm^{-1} y superiores a 3000 cm^{-1} están relacionadas con la absorción de agua (Frediksson, 2006).

Cuando se llevó a cabo el proceso de adsorción del C-4940, se observaron diferencias con respecto al espectro del mineral. Se observó la aparición de los picos característicos del colector que correspondieron a las bandas de 1738, 1222, 2963 y 1375 cm^{-1} , correspondientes a los grupos funcionales C=O, C=S, C-H y CH₃ simétrico respectivamente (Figura 2). Las bandas que sufrieron este desplazamiento son las relacionadas con los grupos O-C (= S), C = S y -O-C = O, pertenecientes al colector y mediante ellos se dio la interacción con el metal en la superficie del mineral. La señal que apareció en el espectro cerca de 610 cm^{-1} (Mineral-C-4940-pH = 2) pudo atribuirse a la interacción Cu-O que implicó la unión entre el colector y la superficie de mineral.

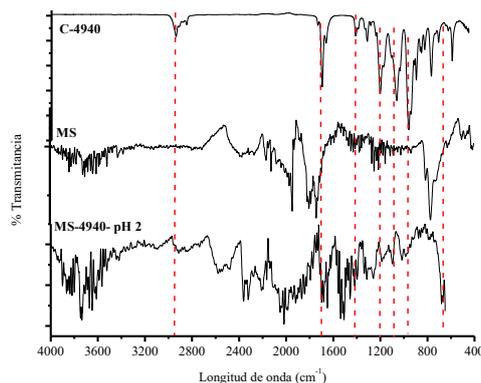


Figura 2: Espectro FTIR de mineral: antes y después de tratamiento con C-4940.

El tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción del colector, fue diferente para cada valor de pH (Tabla 1). La adsorción del C-4940 fue más corta a pH = 2 seguido de pH = 4, mientras que para pH=6 se requirió de más tiempo para la adsorción. En general, los tiempos de equilibrio obtenidos están de acuerdo con los tiempos de acondicionamiento para un proceso típico de flotación. (Bulatovic, 2007).

Tabla 1: Tiempo de equilibrio para la adsorción del colector C-4940 sobre mineral sintético

pH	t _{eq} (min)
2	9
4	12
6	30

La adsorción aumentó desde el contacto inicial entre soluciones de mineral-colector, esto es muy importante cuando la flotación es la siguiente etapa en el proceso de recuperación de metal porque requiere un menor tiempo de contacto. El proceso de adsorción de C-4940 se favoreció a pH 2, pero la diferencia es pequeña a pH 6 que es el tiempo de contacto más largo. Por lo tanto, el colector C-4940 pudo usarse en un amplio rango de pH.

El principal objetivo de la investigación fue evaluar la efectividad del colector a pH ácido, por lo que se usaron los datos experimentales provenientes de pH=2. Los modelos no lineales de cinética de pseudo primer y pseudo de segundo orden (Berhane et al., 2017) se aplicaron a los datos experimentales para pH = 2 para la adsorción del colector C-4940 (Tabla 2).

Tabla 2: Parámetros cinéticos del modelo para la adsorción de C-4940 sobre mineral de covelita.

Parámetro	C-4940 q _{exp} = 13.8037 mg/g
Pseudo primer orden	
q _{ecal} (mg/g)	12.7043
k (min ⁻¹)	0.6153
R ²	0.9820
RSS	2.5303
X ²	0.3615
Pseudo Segundo orden	
q _{ecal} (mg/g)	14.1283
k ₂ (g/mg·min)	0.0979
R ²	0.9951
RSS	0.6834
X ²	0.0976

R²: Coeficiente de correlación; RSS: Suma de residuales cuadrados; X²: Chi cuadrado

El mejor ajuste para la adsorción de C-4940 fue con el modelo de pseudo segundo orden, por lo que la interacción fue a través del proceso de quimisorción. La información obtenida de los modelos cinéticos permitió proponer el mecanismo para la interacción covelita-colector (Figura 3). El mecanismo ilustrado en la Figura 3 estuvo de acuerdo con la información obtenida de los análisis de la adsorción de mineral sintético, con colector C-4940 en el mineral.

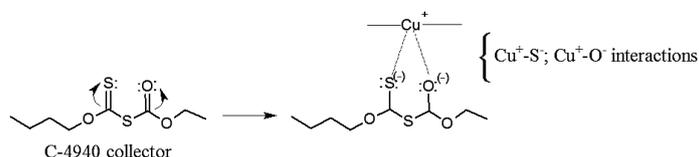


Figura 3: Mecanismo de interacción del mineral de covelita y el colector de xantógeno.

Cuando se obtuvieron las isotermas de adsorción, el mejor modelo para la adsorción de C-4940 fue el modelo de Freundlich, (Tabla 3). La adsorción se produjo en superficies heterogéneas. El valor de $1/n$ para la adsorción (0.37) estaba entre 0 y 1 indicando procesos favorables. Por esta razón, la heterogeneidad fue mayor para C-4940. De la constante de Temkin (B) se obtuvieron un factor (b) relacionado con las interacciones adsorbente-adsorbato. La interacción de C-4940-covelita es de 313.53 (Saadi et al., 2015). La capacidad máxima de adsorción fue de 44.62 mg/g.

Table 3: Parámetros del modelo de isoterma para la adsorción de C-4940 en mineral de covelita.

Parámetro	C-4940
q_{max} (mg/g)	44.62
K_L (L/g)	0.26
R^2	0.9183
K_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	12.01
1/n	0.37
R^2	0.9587
q_{max} (mg/g)	333.32
K_{LF} (L/g)	0.04
1/n	2.51
R^2	0.9551
A (L/g)	4.91
B (J/mol)	7.90
R^2	0.9363
K_r (L/g)	71.64
a_r (L/mg)	5.04
b_r	0.68
R^2	0.9566
q_{max} (mg/g)	34.17
B (mol ² /J ²)	$4.61 \cdot 10^{-7}$
E(kJ/mol)	1.04
R^2	0.7494

Conclusiones

El colector de xantógeno C-4940 puede usarse como colector para la recuperación de cobre en el proceso de flotación. El tiempo de equilibrio para cada proceso de adsorción fue diferente. El proceso de adsorción C-4940 se favoreció a pH 2 pero la diferencia es pequeña a pH 6 para el tiempo de contacto más largo. El colector C-4940 se puede utilizar como colector en un amplio rango de pH.

La adsorción de C-4940 se ajustó mejor con el modelo de pseudo segundo orden. La interacción fue a través del proceso de quimisorción. El mejor modelo de adsorción isotérmica para el proceso C-4940 fue el modelo de Freundlich. Para el proceso C-4940 implica que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas. La capacidad máxima de adsorción fue de 44.62 mg/g para C-4940. El compuesto orgánico

es un potencial colector para la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados en un proceso de flotación.

Bibliografía

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (2000). Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *International journal of mineral processing*, 58(1-4), 1-13.

Berhane, T. M., Levy, J., Krekeler, M. P., & Danielson, N. D. (2017). Kinetic sorption of contaminants of emerging concern by a palygorskite-montmorillonite filter medium. *Chemosphere*, 176, 231-242.

Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*. Elsevier.

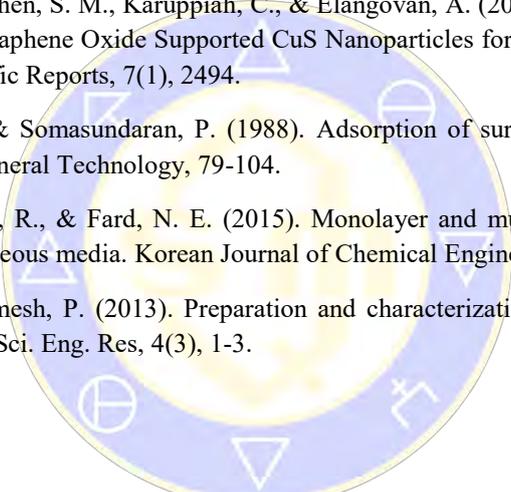
Fredriksson, A. (2006). Kinetics of collector in-situ adsorption on metal sulphide surfaces studied by ATR-FTIR spectroscopy (Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet).

Karikalan, N., Karthik, R., Chen, S. M., Karuppiah, C., & Elangovan, A. (2017). Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications. *Scientific Reports*, 7(1), 2494.

Moudgil, B. M., Soto, H., & Somasundaran, P. (1988). Adsorption of surfactants on minerals. Marcel Dekker, Inc., *Reagents in Mineral Technology*, 79-104.

Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.

Suja, R., Geetha, D., & Ramesh, P. (2013). Preparation and characterization of CuS nanomaterials by solvothermal method. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 4(3), 1-3.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Efecto del medio en la digestión ácida asistida por microondas de minerales para la cuantificación de Au

Remedios Cisneros Magaña¹, Diana Cholico González², Fabiola Nava Alonso³

¹Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Múgica S/N. Edif. "U" Ciudad Universitaria. Morelia, Michoacán, México 58030 reme_cisneros@hotmail.com

² CONACYT- Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Múgica S/N. Edif. "U" Ciudad Universitaria. Morelia, Michoacán, México 58030 dcholico@umich.mx

³CINVESTAV Unidad Saltillo. Av. Industria Metalúrgica 1062 Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila. 25900 fabiola.nava@cinvestav.edu.mx

Resumen

El análisis de muestras minerales puede representar un gran reto debido a que para ello deben disolverse completamente en medios ácidos. Para este trabajo se han empleado muestras de minerales auríferos del estado de Sonora, que han sido procesadas por digestión ácida asistida por microondas en diferentes medios. Los resultados de la caracterización muestran la presencia de cuarzo y otras especies de la familia de los silicatos. La digestión completa de las muestras fue lograda usando agua regia (HCl y HNO₃) con la adición de 2 mL de HF, con lo cual se destruyó la matriz de silicatos y permitió una cuantificación máxima de Au del orden de 109.9 g/ton. El tamaño de partícula mostró tener poco efecto en la cantidad de Au cuantificada para las muestras evaluadas.

Palabras Clave: *Minerales auríferos, digestión ácida, oro.*

Introducción

El análisis químico de minerales auríferos por técnicas como absorción atómica de flama, es una ardua tarea debido a que de ello depende la cuantificación de la(s) especie(s) de valor siendo los de mayor interés el Au y la Ag por el valor comercial que representan. Para la cuantificación de estos elementos en un mineral, el tratamiento convencional para su medición incluye una digestión ácida, seguida de una cuantificación principalmente por absorción atómica de flama^{1,2}. Sin embargo, las especies de Au asociadas a otros elementos impiden una digestión completa de la muestra. La presencia de elementos como telurio afecta la cuantificación de Au debido a que la reactividad de sus especies con metales preciosos presenta un comportamiento refractario³ y por tanto, solo se realiza una cuantificación parcial. En México, se han reportado especies de oro y plata asociadas al telurio en el estado de Sonora como calaverita (AuTe₂), hessita (Ag₂Te), silvanita ((AgAu)₂Te₄) y petzita (Ag₃AuTe) entre otras⁴. El análisis de este tipo de minerales no es una tarea trivial y tener una opción de tratamiento es algo que merece ser evaluado, ya que el interés de estos minerales radica además del contenido de metales preciosos, en el telurio que por sus aplicaciones electrónicas ha incrementado su demanda en los últimos años. En el tratamiento de muestras minerales, previo a su cuantificación se ha propuesto el uso de microondas para lograr una digestión en menor tiempo en comparación a una digestión abierta⁵, ya que se incrementa la velocidad de reacción. Por lo que en este trabajo se propone un tratamiento de digestión ácida asistida por microondas para la disolución de muestras minerales que permitan una cuantificación de Au en presencia de elementos como Te.

Materiales y métodos

Todos los reactivos empleados en este trabajo fueron de grado analítico y empleados sin purificación previa. El mineral evaluado en esta investigación corresponde a un mineral aurífero obtenido en el estado de Sonora, México que fue caracterizado en un difractómetro de Rayos X D5000 (Siemens) utilizando radiación Cu-K α en el rango 2 θ de 5 a 80°. Las muestras minerales con diferentes tamaños fueron usadas como se recibieron. El tamaño de partícula fue evaluado en un granulómetro láser LS100Q (Coulter). Todas las muestras fueron secadas en una mufla por 2 horas a 80 °C antes de su uso. Se pesó una cantidad de 0.25 g base seca de cada muestra en una balanza analítica AB135-S (Metler-Toledo) con una precisión de \pm 0.1 mg. Para la disolución de las muestras minerales, fue empleado un horno de microondas de 16 posiciones modelo Titan MPS (Perkin Elmer). Las muestras pesadas fueron colocadas en los vasos de digestión de 75 mL cada uno y posteriormente fueron adicionados los ácidos minerales concentrados en forma de agua regia (9 mL HCl+ 3 mL HNO₃, J.T. Baker y Química Meyer) o bien agua regia en combinación con HF (Merk) según fue requerido (1.5 o 2 mL). Finalmente, los vasos fueron cerrados y colocados dentro del digestor. Una vez completado el método de digestión, los vasos se colocaron en una campana de extracción para su enfriamiento y finalmente verter las muestras digeridas en matraces aforados y completar el volumen a 25 mL con agua desionizada para su posterior análisis. En el caso de las muestras a las que fue adicionado HF, se les realizó un procedimiento de neutralización por la adición de 12 mL de una solución saturada de boratos (H₃BO₃, Merk) para finalmente ser ingresadas nuevamente al horno de microondas para su completa reacción. Las muestras digeridas fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica de flama en un equipo 3100 (Perkin-Elmer) para la cuantificación de Au. En base al resultado obtenido de la cuantificación fue calculado el contenido de Au en las muestras minerales expresado en g/ton considerando la masa de muestra.

Discusión de resultados

En la Figura 1, se presenta la caracterización por difracción de rayos X de la muestra obtenida del estado de Sonora así como la distribución de tamaño de partícula de las cuatro diferentes muestras que fueron analizadas en este trabajo.

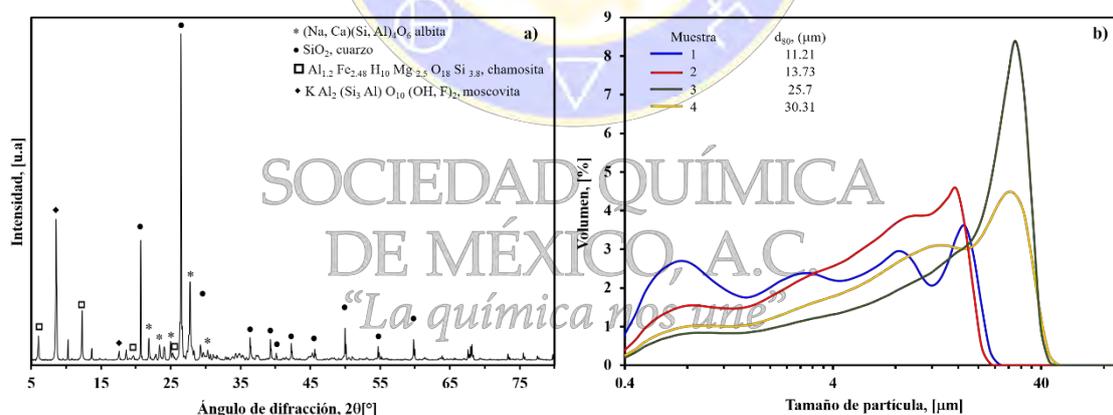


Figura 1 a) Patrón de difracción de rayos X de la muestra mineral obtenida del Estado de Sonora y b) distribución de tamaño de partícula de las cuatro muestras.

En la Figura 1a se puede notar que las señales principales encontradas, corresponden a SiO₂, cuarzo; además de otras especies como (Na, Ca)(Si, Al)₆O₆ albite; Al_{1.2}Fe_{2.48}H₁₀Mg_{2.5}O₁₈Si_{3.8} chamosita y KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH, F)₂ moscovita. Todas estas especies se encuentran asociadas a silicio. No se observaron picos atribuidos a oro libre o asociado a Te, debido a que la cantidad presente de este tipo de especies se encuentra por debajo de la sensibilidad del equipo. En la Figura 1b se observa la distribución del tamaño de partícula de las muestras de mineral, mostrando un amplio rango de tamaños entre 0.4 y 50 μm y con distribuciones multimodales. Las muestras 1 y 2 presentan menor tamaño de partícula con un d₈₀ de 11.21 y 13.73 μm mientras que para la 4 y 5, este valor es de 25.7 y 30.31 μm respectivamente.

Las muestras 1 y 2 del mineral, fueron digeridas primeramente usando agua regia, AR (HCl+HNO₃). En la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos para la cuantificación de Au empleando este medio de digestión.

Tabla 1. Cuantificación de Au en muestras minerales usando agua regia (AR) como medio digestión.

Muestra	d ₈₀ , (µm)	[Au](g/Ton)
1	11.21	13.3
2	13.73	13.4

Como se puede apreciar la cantidad de Au registrada es muy similar entre las muestras con valores de 13.3 y 13.4 g/ton. Es importante mencionar que parte de la muestra no se logró disolver por completo permaneciendo un residuo sólido, mostrando que el agua regia no es suficientemente reactiva para la digestión completa. Por lo que la cantidad registrada de Au, solo corresponde al oro en forma libre.

Se ha reportado, que los telurios de metales preciosos de la región de Sonora, se encuentran como macro y micro inclusiones en silicatos ⁴, lo que es confirmado con la caracterización por difracción de rayos X mostrada anteriormente. De acuerdo a Balcerzak ¹, el uso de HF en el medio de digestión favorece la disolución de silicatos presentes en muestras minerales. Por lo que fue agregado HF en dos proporciones para las siguientes digestiones realizadas.

Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 2, donde es posible apreciar que para todas las muestras digeridas en presencia de HF (1.5 mL), la cantidad de Au por tonelada de mineral se ve incrementada de manera importante en comparación con los resultados obtenidos con AR (Tabla 1). Para todas las muestras, se obtuvieron valores superiores a 90 g/ton. Al incrementar a 2 mL el HF, se observó un aumento en la concentración de Au obtenida. No obstante, la digestión completa de las muestras fue observada sólo cuando fueron agregados 2 mL de HF durante la digestión. Para esta condición, la concentración de Au obtenida fue de 104.9 y 109.9 g/ton para la muestra 1 y 2, respectivamente. El efecto del HF se encuentra relacionado con la matriz de la muestra, ya que como se mostró en la caracterización, es rica en cuarzo (SiO₂), siendo indispensable el uso de este ácido para la digestión completa. Este resultado, permite constatar que gran parte del Au presente en la muestra se encuentra como microinclusiones en una matriz de silicatos, de tal modo que, al disolver el cuarzo presente en el mineral, todo el Au queda liberado y es posible disolverlo para la acción del agua regia.

“La química nos une”

Tabla 2. Cuantificación de Au en muestras minerales usando diferentes medios de digestión.

Muestra	d ₈₀ , (µm)	AR+1.5mL HF	AR+2mL HF
		[Au] (g/Ton)	[Au] (g/Ton)
1	11.21	93.9	104.9
2	13.73	99.8	109.9
3	25.7	105.1	109.5
4	30.31	91.5	93.5

En la Tabla 2, se presenta además la cuantificación de Au para muestras con diferente tamaño de partícula (d₈₀). Se observa que, al disminuir el tamaño de las partículas de las muestras minerales, se tiene solo un

ligero incremento en la cantidad de Au cuantificada, siendo el valor a 109 g/ton. Wang y col.⁶ mostraron que para que la digestión de minerales auríferos con agua regia sea eficiente, el tamaño de partícula empleado deberá ser inferior a 200 μm con la finalidad de evitar el efecto “nugget” que se refiere a las partículas de Au encapsuladas en una matriz mineral. Sin embargo, el tamaño de partículas empleado en este trabajo es mucho menor y como se ha mostrado en los resultados, el agua regia no es un medio apropiado para la digestión de la muestra. Este fenómeno puede estar relacionado con las especies de Au asociadas a Te presentes en las muestras minerales y que requieren de mayor investigación.

Conclusiones

El desarrollo del presente trabajo ha permitido evaluar un método de preparación de muestras minerales por medio de la digestión ácida asistida por microondas. Esta alternativa incluye una combinación de HCl, HNO₃ y HF para lograr la digestión completa de la muestra y así cuantificar el Au presente en la muestra. El resultado del análisis de las muestras indica que la concentración de Au se incrementa con la cantidad de HF empleado en la digestión logrando un máximo de 109.9 g/ton, lo cual representa una buena riqueza del mineral para su explotación. El Au contenido en la muestra puede encontrarse como microinclusiones en una matriz de silicatos, de tal modo que, al disolver la matriz del mineral, todo el Au queda liberado y es posible disolverlo por acción del agua regia y HF.

Agradecimientos

Los autores desean extender un agradecimiento al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de investigación.

Bibliografía

1. Balcerzak, M., Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques. *Analytical Sciences* **2002**,18 (7), 737-750.
2. S. Reddi, G.; R. M. Rao, C., Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. *Analyst* **1999**,124 (11), 1531-1540.
3. Ellis, S.; Deschênes, G., Chapter 51 - Treatment of Gold-Telluride Ores A2 - Adams, Mike D. In *Gold Ore Processing (Second Edition)*, Elsevier: 2016; pp 919-926.
4. Aguayo, S.; Pérez, E.; Encinas, M. A., Recursos y alternativas de tratamiento para los minerales de teluro de Sonora (México). *Revista de Metalurgia* **1996**,32 (1), 7.
5. Haque, K. E., Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *International Journal of Mineral Processing* **1999**,57 (1), 1-24.
6. Wang, Y.; Baker, L. A.; Brindle, I. D., Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: A re-investigation of aqua regia digestion. *Talanta* **2016**,148, 419-426.

CONTENIDO

Estudios cronoamperométricos de uranio y torio electrodepositados en electrodos de acero inoxidable. 831	
Sorción de lantano en diatomita a fuerzas iónicas 0.7 y 2M	834



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudios cronoamperométricos de uranio y torio electrodepositados en electrodos de acero inoxidable

Fabiola Monroy Guzmán

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México. fabiola.monroy@inin.gob.mx

Resumen

Para cuantificar los radionúclidos emisores alfa puros mediante espectrometría alfa, es necesario preparar la muestra (fuente alfa) sobre planchetas metálicas, con espesores delgados e uniformes. La electrodeposición es una técnica electroquímica comúnmente utilizada con este fin. Por ello, el presente trabajo tuvo por objeto determinar el potencial óptimo de operación de electrodeposición de uranio y torio sobre acero inoxidable, en dos diferentes medios: NaF 0.5M y NH_4NO_3 1.31 g/mL, a partir de su estudio cronoamperométrico. Las pruebas cronoamperométricas fueron realizadas en una celda electroquímica, cuyo ánodo fue Pt y el cátodo una plancheta de acero inoxidable. Se varió el potencial del sistema (3, 5, 6, 8 10 y 12V) y la corriente resultante fue registrada a lo largo de una hora. A partir de las cronoamperometrías se construyeron las curvas de corriente vs potencial. El potencial de operación del proceso de electrodeposición de uranio y torio en NaF y NH_4NO_3 es de 10V, generándose una corriente de 1.1 y 1.89 en NaF y NH_4NO_3 , respectivamente.

Introducción

La cuantificación de radioisótopos emisores alfa puros como el Pu-240, Pu-239, U-238, Cm- 244, U-234, U-238, etc., se realiza comúnmente por espectrometría alfa; para ello es imperativo preparar fuentes alfa que posean las siguientes propiedades: adherencia del emisor alfa, a fin de evitar pérdidas de material radiactivo, uniformidad y espesores delgados, para disminuir al máximo la autoabsorción de las partículas alfa. La electrodeposición es el método más común para preparar fuentes alfa. En este método el emisor alfa es electrolíticamente depositado desde una solución (oxalatos de amonio, fluoruro de sodio, nitrato de amonio, sulfato de amonio, etc.) sobre un sustrato metálico, por ejemplo acero inoxidable, el cual sirve como cátodo[1,2]. El ánodo usualmente es platino que puede servir como agitador del medio. En el caso particular de los actínidos, el depósito no es un metal, sino un hidróxido, o alguna otra forma química de composición incierta que se convierte en óxido una vez que se calienta en presencia de oxígeno. Una vez preparada la fuente alfa, ésta es analizada por espectrometría alfa [1-3]. El tiempo de análisis puede durar desde 24 h hasta dos semanas con el fin alcanzar los límites de detección, que generalmente son muy bajos. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue determinar las mejores condiciones de electrodeposición del uranio y torio en NaF y NH_4NO_3 , a partir de estudios cronoamperométricos, técnica electroanalítica basada en estudiar la variación de la corriente contra el tiempo al aplicar un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) [4].

Materiales y métodos

Los estudios cronoamperométricos fueron realizados en una celda electroquímica de teflón de 30 cm³ de capacidad, como ánodo fue utilizado un alambre de platino de 1mm de diámetro y 10 cm de largo en forma de espiral, como cátodo una plancheta de acero inoxidable de 2.4 cm de diámetro; y como electrolito soporte NaF o NH_4NO_3 [3,5]. El potencial fue proporcionado por una fuente de alto voltaje 6267B DC Power Supply Hewlett Packard 0-40V, 0-10A.

Se adicionaron 100 μL de una solución estándar de U natural o Th natural de actividad específica 7.73 Bq/g y 43.6 Bq/g, respectivamente, a un vial; esta solución se evaporó y se agregaron 15 mL de NaF 0.5 M, dos gotas de fenoftaleína (viraje de rosa a incoloro) y se ajustó el pH de la solución con NaOH 5 M a pH 14 ó una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) a concentración de 1.34g/mL [5]. Estas soluciones fueron entonces adicionadas a la celda electroquímica y se aplicó el potencial respectivo (3, 5, 6, 8 10 y 13V) y la corriente resultante fue registrada y seguida durante una hora. A partir de las cronoamperometrías se

construyó la respectiva curva de polarización: corriente vs potencial y se eligió el voltaje de operación del proceso de electrodeposición de uranio y torio. Finalmente se realizó la electrodeposición de U y Th bajo las condiciones previamente elegidas y se cuantificaron en un espectrómetro alfa Dual Alpha marca ORTEC 576A, integrado por dos detectores de barrera superficial con un área activa de 300 mm² conectados a un multicanal buffer ORTEC 920E. La fuente alfa fue colocada a 1 cm del detector; el análisis espectral se realizó mediante el software Alpha Vision 3.2 de ORTEC y se determinó el rendimiento de la electrodeposición [3,5].

Discusión de resultados

La figura 1 muestra los cronoamperogramas de uranio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL. Al aumentar el potencial del sistema electroquímico la corriente aumenta, aunque como se aprecia claramente en la curva de polarización (Figura 2), este aumento no es lineal, sino exponencial.

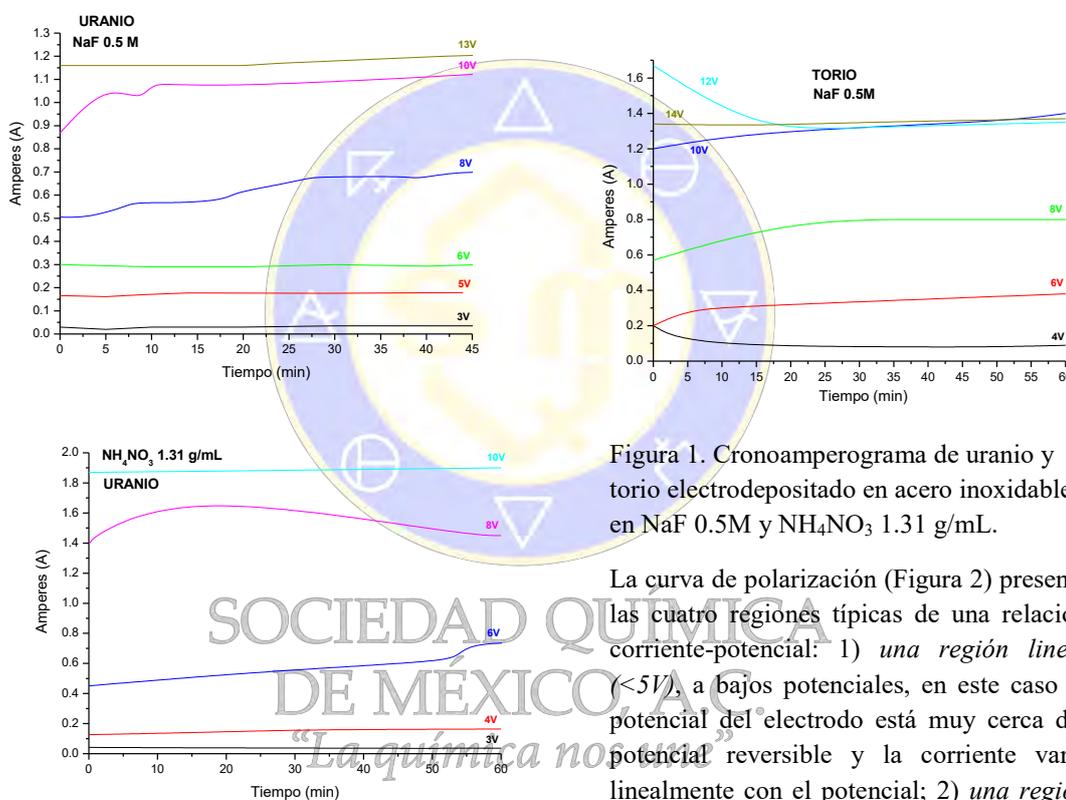


Figura 1. Cronoamperograma de uranio y torio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

La curva de polarización (Figura 2) presenta las cuatro regiones típicas de una relación corriente-potencial: 1) *una región lineal* (<5V), a bajos potenciales, en este caso el potencial del electrodo está muy cerca del potencial reversible y la corriente varía linealmente con el potencial; 2) *una región exponencial*, entre 5 y 10V, la densidad de corriente parcial se acerca a la corriente neta; 3) *una región de control mixto*, (10-11V) en donde está involucrada la energía de activación y de transferencia de masa, y 4) *una región de corriente límite o corriente de difusión límite*, (>11V) en donde la razón de la reacción electroquímica está limitada por el transporte al electrodo [4]. De la curva de polarización (Figura 2) se eligió el mayor valor de la relación *i/V*, que representa el menor consumo energético, en aproximadamente 10V en todos los casos, sin embargo, en nitrato de amonio la relación *i/V* es mayor que en NaF, debido a que la generación de corriente es mayor en NH₄NO₃ a un voltaje constante.

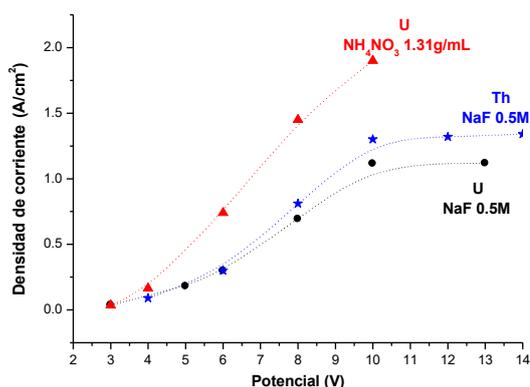


Figura 3. Curva de polarización de uranio y torio electrodepositado en acero inoxidable en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

La figura 3 presenta los espectros alfa de uranio natural obtenidos a 10V en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL, el rendimiento de electrodeposición en NaF fue de 96.4 % para U-238, 98.8% para U-235 y 96.9% para U-234, en NH₄NO₃ estos porcentajes fueron 61.3, 99 y 61.6%, respectivamente.

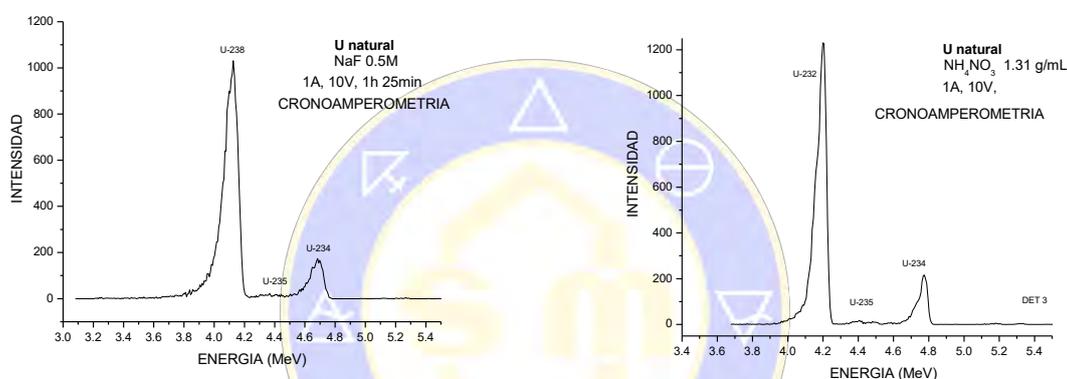


Figura 3. Espectros alfa de U natural electrodepositado a 10V en NaF 0.5M y NH₄NO₃ 1.31 g/mL.

Conclusiones

Un aumento del potencial del sistema electroquímico produce un incremento de la corriente, que varía en función del potencial aplicado.

A partir de las curvas de cronoamperometría y polarización de U y Th en NaF y NH₄NO₃ se determinó el potencial óptimo de operación para la realización de la electrodeposición de U y Th en cátodos de acero inoxidable, siendo en ambos medios y elementos, 10V, obteniéndose corrientes entre 1.1 y 1.3 A. En nitrato de amonio la generación de corriente es un 60% mayor que la generada en NaF.

Bibliografía

- [1] Guide de bonnes pratiques des laboratoires de mesure de radioactivité en situation post-accidentelle. IRSN DEI/STEME 2011-02. IRSN, France, 2011.
- [2] Holm E. Source preparations for alpha and beta measurements. NKS-40, Denmark, 2001.
- [3] Monroy-Guzmán, F., Escobar-Alarcon, L., Zepeda Rojas, C.P., Balcazar, M. Preparación y caracterización de fuentes alfa como estándares en la separación de actínidos. XXVIII Congreso Anual de la Sociedad Nuclear Mexicana - 2017 LAS/ANS Symposium. Ciudad de México, México, del 18 al 21 de junio de 2017. Memorias en Formato Digital, CIC CDMX 2017, pp 1-12.
- [4] Paunovic, M., Schlesinger, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. The Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience, USA, 2006.
- [5] Monroy-Guzmán F. Isolation of Uranium by Anionic Exchange Resins. J. Chem. Chem. Eng. 2016, 10, 90-95.

Sorción de lantano en diatomita a fuerzas iónicas 0.7 y 2M

Edelmira Fernández-Ramírez¹, Daniel Carrillo Ruiz¹, Fabiola Monroy-Guzmán², Rigoberto Barrios-Francisco¹.

¹Tecnológico de Estudios Superiores de San Felipe del Progreso, Av. Instituto Tecnológico s/n, Ejido de San Felipe del Progreso, San Felipe del Progreso, Estado de México. C.P. 50640, México.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. de México, C. P. 52750, México.

edelmiraf@yahoo.com, dcr.16@hotmail.com, fabiola.monroy@inin.gob.mx, barrios.tessfp@gmail.com

Resumen

En este proyecto se realizó la sorción de lantano a fuerzas iónicas 0.7 y 2 M en diatomita. Mediante el programa de computo MEDUSA se realizaron los diagramas de distribución química para conocer las especies químicas predominantes en la solución acuosa del lantano en diatomita según el pH del medio en el que se encuentra, a las 2 fuerzas iónicas. Los resultados obtenidos indican que la tierra de diatomáceas es un buen medio para la retención del lantánido.

Introducción

A pesar de los intentos de la industria nuclear por ser considerada una industria “verde”, su principal problemática aún por resolver es la efectiva gestión de los desechos radiactivos, los cuales son generados sobre todo durante la fisión del ²³⁵U, entre ellos se encuentra el ¹⁴⁰La, el cual tiene una vida media larga.

Los desechos de origen nuclear se han almacenado hasta ahora en piscinas, minas de sal, en el fondo del mar, entre otros ambientes acuosos [1-4].

Aunque los sitios de confinamiento final son presumiblemente seguros, pueden llegar a presentarse fugas de contenedores por corrosión y con ello la liberación de los radionúclidos contenidos en ellos, ocasionando un fuerte impacto ambiental. En esos medios pueden sufrir reacciones de acomplejamiento con otros iones, tales como cloruros, sulfatos, etc. [1-4].

Una de las técnicas que se está utilizando ampliamente para la remoción de metales por su sencillez y bajo costo es la bioremediación, por lo cual se eligió a la diatomita para realizar el presente estudio de sorción. Las fuerzas iónicas estudiadas para la remoción de lantano en este trabajo son 0.7 y 2 M similares a las del agua de mar y salmueras que pudieran formarse por infiltración en las minas de sal.

Materiales y métodos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y las soluciones preparadas con agua desionizada. La solución estándar de lantano fue preparada de acuerdo con la literatura [5]. La solución de anaranjado de xilenol utilizada fue $4.5 \cdot 10^{-4}$ M. La solución amortiguadora pH 6 se preparó a partir de ácido acético a 0.5 M y acetato de sodio.

Se realizó una curva de calibración, la absorbancia de las muestras fue medida en el equipo UV-VIS Perkin Elmer lambda 25 a una longitud de onda de 575 nm, utilizando como blanco 8 mL de solución amortiguadora y 2 mL de anaranjado de xilenol. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

La determinación de la sorción de La^{3+} en el biosorbente se realizó colocando diferentes cantidades de diatomita, 4 mL de la solución de La^{3+} $2 \cdot 10^{-4}$ M y se llevaron a un aforo de 10 mL con NaCl para obtener las dos fuerzas iónicas estudiadas (0.7 M o 2 M). Las muestras se agitaron durante diferentes intervalos de tiempo a 400 rpm. El pH fue medido al terminar los experimentos de extracción. Posteriormente las muestras fueron filtradas con papel filtro Whatman No. 42, 4 mL del líquido sobrenadante se tomaron para determinar la concentración del lantano en las muestras.

Para medir la concentración del lantano en las muestras se colocó 1 mL de anaranjado de xilenol $4.5 \cdot 10^{-4}$ M y 4 mL del líquido sobrenadante en un matraz aforado de 10 mL, el volumen se llevó a un aforo de 10 mL, con solución amortiguadora a pH=6. La absorbancia de las muestras se determinó a 575 nm en el equipo UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 25 y utilizando la curva de la calibración se determinó la concentración del lantano en cada una de ellas. Por otra parte, se prepararon blancos que contenían 4 mL de la solución estándar de La^{3+} , los cuales se llevaron a un aforo de 10 mL con NaCl, los cuales recibieron el mismo tratamiento que las muestras con diatomita y lantano.

Discusión de resultados

La ecuación de la recta obtenida fue: $A = 9152.8[\text{La}^{3+}]$, con $\lambda_{\text{máx}} = 575.9$ nm y $R^2 = 0.9956$, donde $[\text{La}^{3+}]$ es la concentración expresada en molaridad.

En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados de los experimentos de remoción en las dos fuerzas iónicas utilizadas en el presente trabajo para tiempos de remoción de 0.5 y 1 hora.

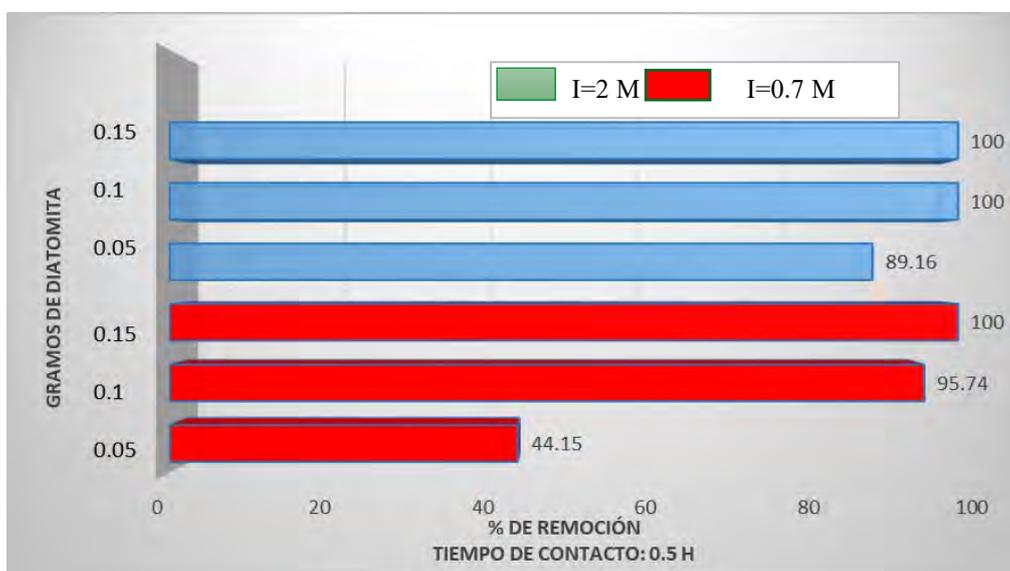


Figura 1. Porcentaje de remoción de diatomita a un tiempo de contacto de 0.5 H.



Figura 2. Porcentaje de remoción de diatomita a un tiempo de contacto de 1 H.

Los porcentajes de remoción a las dos fuerzas iónicas estudiadas en el presente trabajo, utilizando 0.5 g de diatomita y tiempos de remoción de 1, 2 y 3 horas fueron del 100%. Los experimentos para $I=0.7\text{ M}$ con diatomita y 1 hora de contacto se realizaron a valores de pH entre 9.75 a 10.44. Para la construcción de los diagramas de distribución con el programa MEDUSA, se utilizaron las constantes de estabilidad disponibles en la base de datos del programa y únicamente se modificaron las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo, estos se muestran en las figuras 3 y 4.

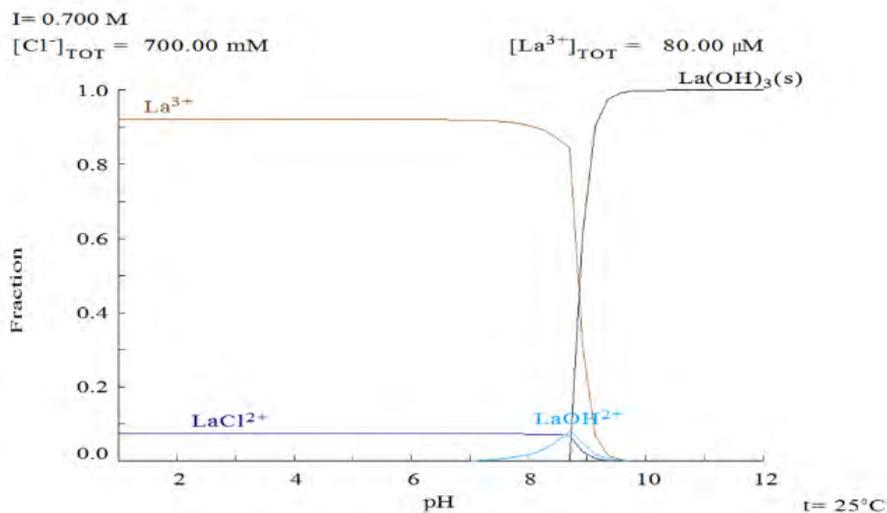


Figura 3. Diagrama de distribución de las especies químicas del lantano a $I=0.7\text{ M}$.

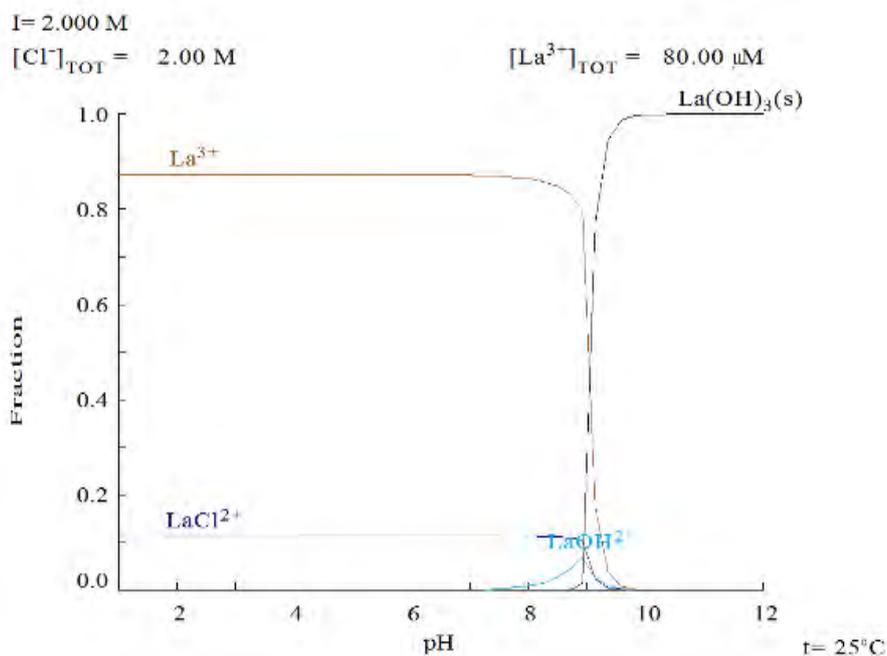


Figura 4. Diagrama de las especies químicas del lantano a $I=2\text{ M}$.

De acuerdo con los diagramas anteriores, la especie predominante en los experimentos de extracción fue: $\text{La}(\text{OH})_3$. Los experimentos para $I=2\text{ M}$ con diatomita y una hora de contacto fueron realizados a pH 9.83 a 10.6, la especie que predominó también fue $\text{La}(\text{OH})_3$. Al medir la solución sobrenadante de cada uno de los blancos sin diatomita se obtuvo un valor de la absorbancia, que indicaba que el 100% del lantano se encontraba en solución.

CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción de La^{3+} con masas mayores a 0.1 g de diatomita es del 100% en las dos fuerzas iónicas estudiadas. Sin embargo, cuando las masas de diatomita son inferiores a 0.1 g, los porcentajes de remoción de lantano dependen de la fuerza iónica, a medida que ésta aumenta el porcentaje removido de La es mayor. Este mismo comportamiento se sigue a un tiempo de contacto solución-diatomita de 30 min; sin embargo, los porcentajes de remoción de La a masas menores a 0.1g son mayores, a fuerza iónica 2 M, pero menores en la fuerza iónica 0.7 M.

BIBLIOGRAFÍA

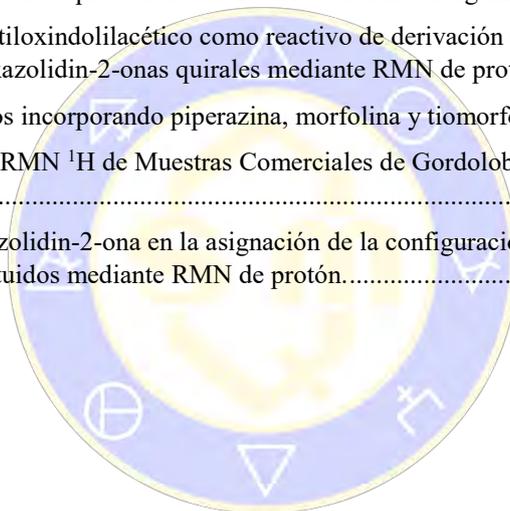
- [1] Sáez Puche, R. y Caro P. Q. (1998) Rare Earths. Cursos de Verano de El Escorial. Editorial Complutense, Madrid.
- [2] Fernández-Ram rez E.; Jim nez-Reyes, M. y Solache R os, M. (2008). J. Chem. Eng. Data, "Effects of Ionic Strength and Charge Density on the Stability of Chloride Complexes of Trivalent Lanthanides".
- [3] Carrillo, D. R. (2017). Sorción de lantano a fuerzas iónicas de 0.02 M, 0.7 M y 2 M, mediante diatomita. Tesis de licenciatura, TESSFP, México.
- [4] Fernández, R. E. (2008). Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos de lantano, praseodimio, erbio y lutecio con iones cloruro. Tesis doctoral, UAEM, México.
- [5] Ryabchikov, D. I. y Ryabukhin, V. A. (1970). Chemistry of yttrium and the lanthanide elements, London.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

CONTENIDO

Advances in preparation of nitrilic building blocks derived from the chiral pool	840
Síntesis de beta-aminoalcoholes derivados del Oseltamivir con posible actividad antiviral.	843
Síntesis de azidas aromáticas por S_NAr empleando un catalizador de transferencia de fase.	847
Síntesis de 2,4,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina como precursores de polímeros con posible actividad fotovoltaica.	851
Sulfonyl-nitrile based olefination for accessing structurally diverse alkenyl nitriles.....	855
Síntesis de Derivados Imidazólicos Asistida por Microondas.....	857
Reacción sólido-sólido de anilinas con 5-hidroxi-1,4-naftoquinona	860
Síntesis de Isoindolinonas mediante un proceso radicalario a partir de aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos.	864
Síntesis de 3-pirrolinas a partir de aductos de Ugi y su aplicación en la obtención de 3,4-dihidroxipirrolidinas.	869
Síntesis de cetonas α , β -insaturadas esteroideas mediante oxidaciones selectivas.....	875
Síntesis de un nuevo compuesto 22-oxocolestánico con posible actividad anabólica.....	878
Optimización de la síntesis de la 5α -hidroxilaxogenina.....	882
Estudio teórico de la complejación de isoperezona con 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina.....	886
Dendrimeros como precursores de la síntesis de β -aminoésteres.....	890
Síntesis y caracterización de nuevos fluoróforos para la funcionalización de PET reciclado	893
Diseño, Síntesis y Predicción teórica del comportamiento optoelectrónico de las isoindolin-1-onas y ftalimidas	898
Síntesis de cromonas 2-alkylsustituidas con potencial actividad antifúngica.....	901
Stereoselective Synthesis of Alkenylisonitriles through Ramberg-Bäcklund olefination	905
Síntesis One Pot de Bis-Triazoles Como Posibles Ligandos Estabilizadores en Catálisis	909
Realidad cuántica en la reducción regioselectiva de benzofuranos 2,3-disustituidos.....	912
Funcionalización C(sp ³)-H en aductos de Ugi mediante el uso de Pd (II) y un grupo director	915
ApDOS: Un Nuevo Concepto para la Población de Regiones Relevantes Dentro del Espacio Químico.....	920
Ciclación radicalaria de aductos de Ugi-4CR promovida por persulfato de amonio/TEMPO: Síntesis de γ -lactamas polisustituidas	925
Síntesis diastereoselectiva de derivados tetracíclicos de la 1,2,3,4-tetrahydro- β -carbolina (THBC), vía reacción multicomponente.....	929
Síntesis estereoselectiva del trans-(3R,8R,8aS)- y cis-(3R,8S,8aS)-8-bromo-3-fenilhexahidro-5H-oxazol[3,2,a]piridin-5-ona y su estudio de la reactividad.....	932
Síntesis y evaluación biológica de nuevas oximas esteroideas.....	937
Síntesis de β -enamino ésteres quirales a partir de propialato de metilo. Su utilidad en la preparación de 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos quirales.....	940
Síntesis de quinoxalinonas con actividad potencial como inhibidores del <i>quorum sensing</i> en bacterias Gram-negativas	943
Preparación y aplicaciones sintéticas de hidantoinas quirales	944
Ensamblado capa por capa de una película delgada reactiva con entrecruzado covalente de PVDMA Y PEI.....	948

Síntesis de indolizinas vía ciclación de <i>N</i> -alenilpirroles	952
Síntesis de nuevos compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano y evaluación de su actividad antimicrobiana.	955
Efecto antiproliferativo de una saponina esteroidal en cáncer cervicouterino y células de cérvix sano ...	961
Pyridine dyes as Potential Templates for the Dye Sensitized Solar Cell Design: a TDDFT approach	964
Uso de dispersión a alta velocidad para acelerar reacciones de sustitución nucleofílica.....	968
Estudio del Mecanismo de Reordenamiento Térmico de Oxindoles y Quinolinonas en Fase Sólida y Bajo Impacto Electrónico	972
Avances en la síntesis de análogos de fluoroquinolonas	975
Síntesis de Poliheterociclos vía Reacciones de Multicomponentes.....	978
Síntesis de ligantes di-tetrazólicos simétricos 1-sustituidos precursores de nuevos Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)	981
Síntesis de ligantes politetrazólicos precursores de nuevas redes metalorgánicas (MOFs).....	983
Uso del ácido 1-bencil-3-metiloxindolilacético como reactivo de derivación quirál para la asignación de la configuración absoluta de oxazolidin-2-onas quirales mediante RMN de protón.....	986
Síntesis de fosfonatos cíclicos incorporando piperazina, morfolina y tiomorfolina	989
Análisis Quimiométrico por RMN ¹ H de Muestras Comerciales de Gordolobo Mexicano (<i>Gnaphalium spp.</i>).....	993
Uso de la (<i>S</i>)-4-isopropiloxazolidin-2-ona en la asignación de la configuración absoluta de ácidos oxindolilacéticos 1,3-disustituidos mediante RMN de protón.....	998



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Advances in preparation of nitrilic building blocks derived from the chiral pool

Erika M. Cortés Román,¹ Carolina Silva Cuevas,¹ J. Armando Luján-Montelongo^{1*}¹Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México

jalujanm@cinvestav.mx

Introduction

Nitriles are present in a wide variety of molecules with functional, biological and therapeutic interest.¹ Asymmetric chemical transformations strongly impact upon pharmaceutical, agricultural and natural products chemistry since the activity of a specie is often associated to only one of the enantiomers.² Some examples of remarkable chiral nitriles are Vildagliptin (**1**) and Saframycin A (**2**) (Figure 1).³ The versatility of nitriles as intermediates in the synthesis of important derivatives such as carboxylic acids, amines, amides, among others is also important (e. g. Levetiracetam **5** synthesis).^{4,5}

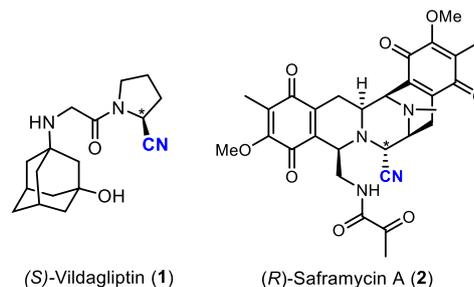
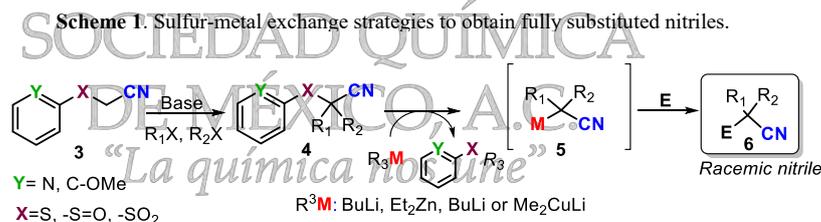
(S)-Vildagliptin (**1**)(R)-Saframycin A (**2**)

Figure 1. a) Selected *chiral nitriles*. (S)-Vildagliptin: anti-hyperglycemic agent. (R)-Saframycin A: antitumoral natural product.

Among the strategies to install α -stereocenters on nitrilic compounds include: asymmetric installment of the *ciano* group or by derivatization of a pre-existing nitrile, commonly by the generation of metalated nitriles.⁶ Although there are known methodologies to obtain *chiral metalated nitriles*, most of them are restricted to cyclic nitriles.⁷ In the case of acyclic metalated nitriles, the scope is limited since special structural features are needed to achieve the desired outcome.⁸

In the last few years, Fleming and coworkers have developed synthetic toolkits based on an X-M exchange approach, carried out on α -halogenated (Cl, Br),^{9a} sulfonyl,^{9a} sulfanyl^{11b} and sulfonyl nitriles,^{11c} allowing access to a wide variety of fully substituted nitrilic compounds (Scheme 1). Although featuring versatility, this approach hasn't been enabled for the generation of *chiral nitriles*.



¹ a) Lipinski, M. T. Soft nitrile rubber formulation. US6031042 A, February 29, 2000, b) Fleming, F. F. *Nat. Prod. Rep.*, **1999**, *16*, 597–606, c) Fleming, F. F.; Yao, L.; Ravikumar, P. C.; Funk, L.; Shook, B. C. *J. Med. Chem.* **2010**, *53* (22), 7902–7917.

² Michl, J.; Gladysz, J. *Chem. Rev.*, **1992**, *92* (5), 739

³ a) Li, L.; Tang, G. L.; Song, W. W.; Peng, C.; Zhao, Q. F.; Ding, W.; Song, J.; Deng, W.; Liu, W. *J. Bacteriol.* **2008**, *190* (1), 251–263, b) Henry, P. D. *Am. J. Cardiol.* **1980**, *46*, 1047–1058, c) Winter, S.; Bosch, J.; Puig, S. J.; Soto, J. J. Process for preparing vildagliptin. EP2118056 A2, November 18, 2009.

⁴ Sashikanth, S.; Somaiah, S.; Raju, V.; Laxminarayana, E.; Mikkanti, K. *Indian J. Chem.* **2014**, *53*, 1218–1221

⁵ Li, X.; Lv, H.; Li, S.; Wang, F.; Yang, Y.; You, C.; Zhang, X. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 1313–1316

⁶ a) Falk, A.; Göderz, A. L.; Schmalz, G. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1576–1580, b) Yan, Q.; Kong, D.; Li, M.; Hou, G.; Zi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10177–10181, c) Czekelius, C.; Carreira, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 612–615, d) Metzner, R.; Okazaki, S.; Asani, Y.; Gröger, H. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, *6*, 3105–3109, e) Bertini, V.; Lucchesini, F.; Poggi, M.; De Munno, A.; Picci, N.; Lemma, F. *Tetrahedron.* **1993**, *49* (37), 8423–8432, f) Turnbull, B. W. H.; Evans, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6156–6159.

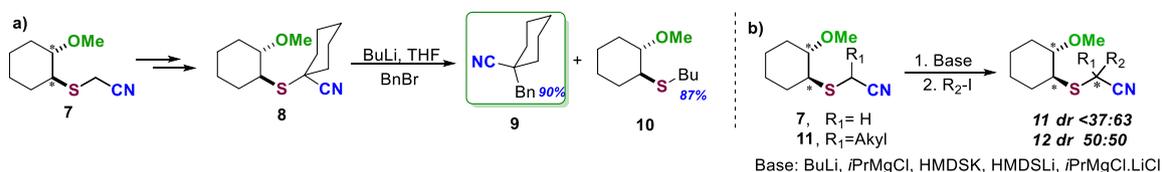
⁷ For selected examples of this behavior please review a) Walborsky, H. M.; Youssef, A. A.; Motes, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2465–2466, b) Hoz, S.; Aurbach, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2340, c) Carlier, P. R.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9* (7), 1319–1322, d) Fleming, F. F.; Zhang, Z.; Knochel, P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 501–503, e) Fleming, F. F.; Zhang, Z.; Liu, W.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2200–2205.

⁸ a) Sasaki, M.; Takegawa, T.; Ikemoto, H.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K.; Takeda, K. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2897–2899, b) Hoppe, D.; Kaiser, B.; Stratmann, O.; Frohlich, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36* (24), 2784–2786, c) Sasaki, M.; Takegawa, T.; Sakamoto, K.; Kotomori, Y.; Otani, Y.; Ohwada, T.; Kawahata, M.; Yamaguchi, K. and Takeda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12956–12960, d) M. Sasaki, M. Fujiwara, Y. Kotomori, M. Kawahata, K. Yamaguchi, K. Takeda, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 5823–5828, e) Barker, G.; Alshawish, M. R.; Skilbeck, M. C.; Coldham, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7700–7701, f) Garcia-Ruano, J. L.; Martín-Castro, A. M.; Tato, F.; Alonso, I. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72* (16), 5994–6005

⁹ a) Nath, D.; Fleming, F. F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2023–2029, b) Nath, D.; Skilbeck, M. C.; Coldham, I.; Fleming, F. F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 62–65, c) Yang, X.; Nath, D.; Gau, M. R.; Steward, O. W.; Fleming, F. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 7363–7366.

Inspired on the strengths of the before mentioned methods, our research group proposed a unifying approach based on a chiral sulfur-metal exchange protocols. As the main innovation element, we implemented iterative and *stereocontrolled* alkylations on an *accessible* building block to fully build a α -sulfanyl nitrile.

Previously we demonstrated the viability of a sulfur-metal exchange for the generation of tetra-substituted nitriles (**8**), employing a non-aromatic scaffold decorated with groups with stereochemical defined identity.



Scheme 2. a) Successful sulfur metal exchange on non-aromatic substrates b) Evaluation of *asymmetric* alkylations on *trans*-2-methoxycyclohexanethioacetone nitrile scaffold

After evaluation of iterative alkylations using diverse conditions (bases, solvents, and temperature), the monoalkylation on **7** could proceed only with primary electrophiles and modest diastereoselectivity using *i*PrMgCl and alkylation of **11** (R₁= Alk, R₂=H) was restricted to BuLi as a base with null stereoselectivity (**Scheme 2**).

As the chirality transfer from the chiral controller seem to be problematic with our model **7**, we are exploring alternatives for improving alkylations on our chiral nitrile building blocks.

Results and Discussion

Natural sources of *chirality*, commonly referred to as “chiral pool,” have been extensively utilized as chiral controllers in the synthesis of many important targets with well-defined asymmetric centers.¹⁰ We aimed to design and build nitrile building blocks based on selected chiral auxiliaries derived from the chiral pool. As a result, we expect to develop a concise methodology based on a *chiral* nitrile building block. We selected myrtenal (**13**) and 3-carene (**14**) as starting probes for the preparation of the desired building blocks (**Figure 2**)

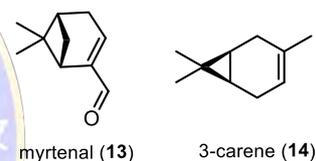


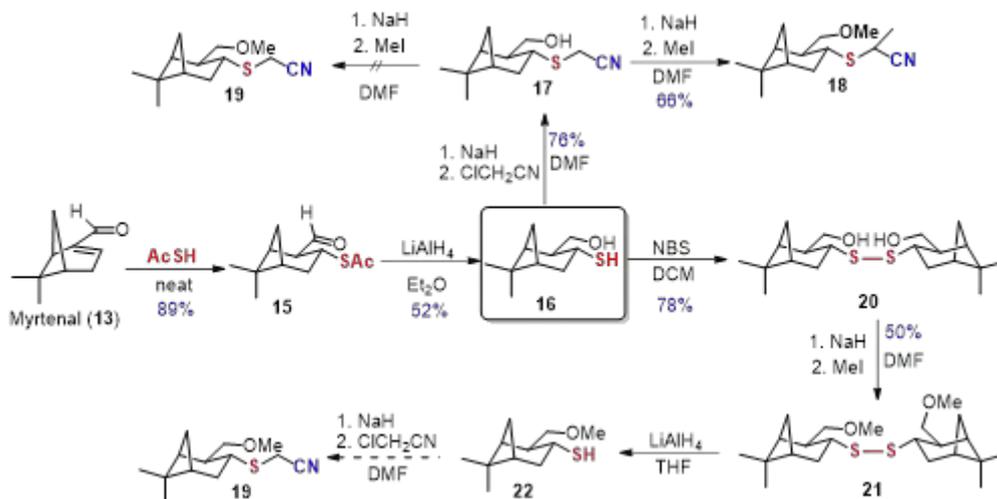
Figure 2. Precursors from the *chiral pool* to build nitrile chiral building blocks.

Here we present the advances in preparation of nitrilic building blocks derived from **13** and **14**. Myrtenal nitrilic building block (**19**) preparation consisted first in the sequence reported by Zepeda for accessing **16**.¹¹ Afterwards, a selective S-alkylation on **16** gave us the hydroxithioacetone nitrile (**17**) which was subjected to an *O*-methylation. *O* and *C*-alkylation were indistinctly, obtaining **18** in 66%. To solve the challenge for the preparation of **19**, an oxidation of **16** to the corresponding disulfide **20** with NBS, was subjected to *O*-Methylation, obtaining **21** in a 50% yield. Currently we are working in the optimization of the reduction of **21** that would allow us to prepare the target building block **19** after (**Scheme 3**)

¹⁰ Vargas-Díaz, M. A.; Mendoza-Figueroa, H. L.; Fragoso-Vázquez, M. J.; Ayala-Mata, F.; Joseph-Nathan, P.; Zepeda, L. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2012**, *23*, 1588–1595.

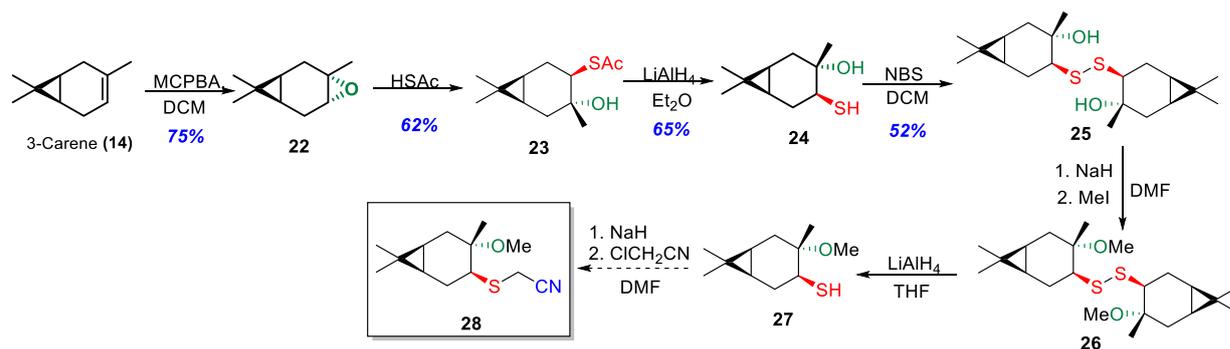
¹¹ Martínez, F. R.; Vargas, D. M. E.; Chacón, G. L.; Tamariz, J.; Nathan, P. J.; Zepeda, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12* 3095–3103

¹² Brown, H. C.; Suzuki, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1967, *89*, 1933–1941



Scheme 3. Synthetic efforts for the preparation of a myrtenal-based nitrilic building block

The 3-carene nitrilic building block preparation is being developed in a similar way as the myrtenal (Scheme 4). In the case of 3-carene first an epoxidation is made with mCPBA, according to the procedure reported by Brown and Suzuki¹². Then we continue with the methodology described.



Summary

The design and synthesis of selected probes based on the chiral pool is being developed. We expect that the nitrilic building blocks derived from either myrtenal or 3-carene would be valuable for transferring chirality during the planned iterative alkylations followed by an *asymmetric* sulfur metal exchange for the synthesis of chiral, quaternized nitriles.

Síntesis de beta-aminoalcoholes derivados del Oseltamivir con posible actividad antiviral.

Beatriz Abigail Galicia Flores, Dr. Carlos Antonio Rius Alonso, M. en C. Martha Yolanda González Quezada

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Química UNAM. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX. riusal@hotmail.com

riusal@hotmail.com , beabigal@gmail.com

En los últimos años, la síntesis de antivirales contra el virus de la influenza se ha convertido en una importante labor debido a que sus mutaciones provocan resistencia a los antivirales. Para este tipo de virus, existen pocas opciones de tratamiento, como es el caso de Zanamivir y el Oseltamivir, sin embargo, casos esporádicos de resistencia al Oseltamivir por el virus A(H1N1) se han reportado en todo el mundo. En el presente trabajo se sintetizaron 3 derivados del Oseltamivir mediante reacciones de sustitución nucleofílica entre diferentes epóxidos y el Oseltamivir para obtener β -aminoalcoholes empleando microondas, y montmorillonita K10 como catalizador. Los productos obtenidos se caracterizaron por RMN de ^1H . Estos productos se podrán probar como posibles agentes antivirales para cepas resistentes al Oseltamivir (Tamiflu®) y Zanamivir (Relenza®).

Introducción

En los últimos años, la síntesis de antivirales contra el virus de la influenza se ha convertido en una importante labor debido a que sus mutaciones provocan resistencia a los antivirales. Para este tipo de virus, existen pocas opciones de tratamiento, como es el caso de Zanamivir y el Oseltamivir^{1,2,3}, sin embargo, casos esporádicos de resistencia al Oseltamivir por el virus A(H1N1) se han reportado en todo el mundo⁴, es por ello, que la síntesis de nuevos derivados de Oseltamivir sea de suma importancia. La molécula del Oseltamivir posee una amina primaria, la cual al reaccionar con un epóxido en presencia de un catalizador abrirá el epóxido, formando como productos: β -aminoalcoholes.⁵ Estos productos se podrán probar como posibles agentes antivirales para cepas resistentes al Tamiflu® y Relenza®.

Metodología general.

Para la síntesis de los productos, se pesaron y colocaron en un tubo para reactor de microondas, el epóxido (en diferentes proporciones), oseltamivir y montmorillonita (K10) en proporciones de 0.2 g de catalizador por cada mmol del Oseltamivir. La reacción se llevó a cabo usando como disolvente 5 mL. de etanol en las siguientes condiciones: 80 W de potencia, 98°C por 1 hora para los productos A y B.⁵ Mientras que para el producto C las condiciones del reactor fueron de 22 W de potencia, 98°C por 1 hora.

Producto a.

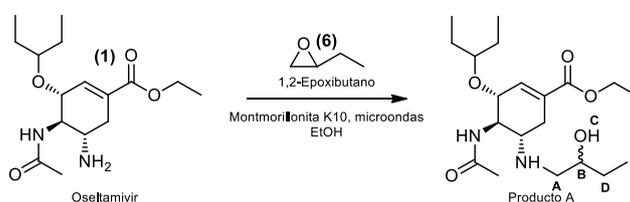


Figura 1. Síntesis del producto A

La reacción de sustitución nucleofílica (Figura 1) entre el Oseltamivir y el 1,2 Epoxibutano (1:6) se obtuvo un rendimiento del 52.3%. Se pudo verificar que se llevó a cabo la reacción mediante espectroscopia de RMN de ^1H gracias a las señales particulares del mismo producto se encuentran principalmente para los H de A, uno en 2.48 (dd) y otro entre 2.23 (m); para las señales B y C entre 2.8 (m) traslapados en la misma zona; para D entre 1.49 (m), y finalmente, para E en 0.92 (m).

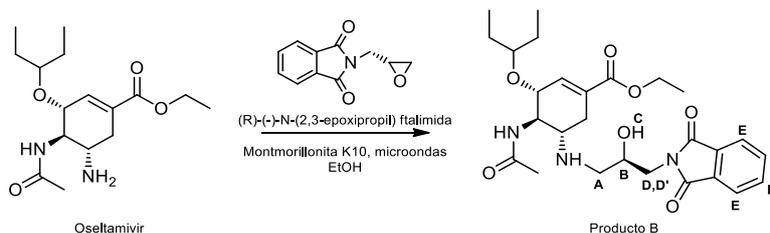
Producto b

Figura 2. Síntesis del producto B

Con el propósito de encontrar las mejores condiciones de síntesis para el producto B (Figura 2) se emplearon diferentes relaciones estequiométricas entre el Oseltamivir y el epóxido, finalmente se determinó que la estequiometría más favorable fue empleando exceso del epóxido en un 15% con respecto al Oseltamivir, mejorando así, tanto el rendimiento del crudo de reacción como el rendimiento total del producto. Se confirmó la síntesis del producto B por las señales particulares en 7.75 (m, 4H) correspondientes a los hidrógenos E y F del anillo aromático de la ftalimida; 3.97 (q, $J = 3.6$ Hz, 1H) para el hidrógeno B; 3.76 (dd, $J = 6.0, 1.7$ Hz, 2H) para los dos hidrógenos de A; 2.81 (m, 2H) para D traslapado con otro de oseltamivir en la misma zona; y finalmente en 2.53 (dd, $J = 12.0, 7.8$ Hz, 1H) para el hidrógeno D'.

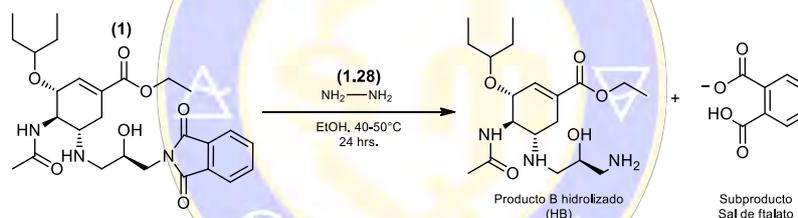
Hidrolisis del producto b.

Figura 3. Hidrólisis del producto B para obtener HB

Una vez que se realizó la síntesis del producto B se llevó a cabo la hidrólisis de la ftalimida empleando un exceso del 28% de hidrato de hidrazina, a una temperatura entre 40-50°C durante 24 hrs. (Figura 3). El producto crudo se purificó, obteniéndose un sólido color amarillo intenso en cual fue difícil de separar de un sólido blanco insoluble en etanol. Se pudo observar de forma clara la presencia del producto HB por las señales principalmente en 3.94 (m, 1H) para el hidrógeno B, 3.76 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H) para ambos hidrógenos A, 2.81 (m, 2H) para el hidrógeno D traslapado con otro de Oseltamivir y finalmente, en 2.54 (dd, $J = 12.1, 7.3$ Hz, 1H) para el hidrógeno D'. Finalmente, mediante modelación molecular por medio de Spartan® se llegó a la conclusión que, dadas las condiciones de reacción, se formó una sal de ftalato que se encuentra acompañando al producto HB como se muestra a continuación (Figura 4) Cabe señalar que existen diferentes interacciones entre el ion ftalato y la molécula del producto HB, por lo que en la imagen solo se representa una de las conformaciones posibles.

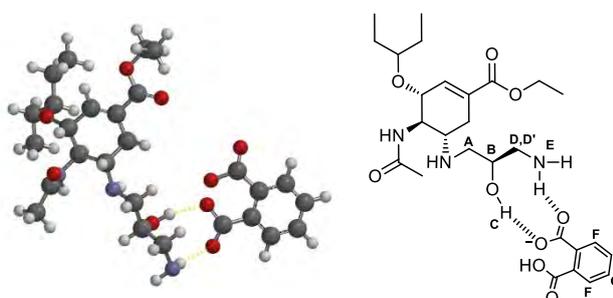


Figura 4. Modelación molecular por medio de Spartan® de las diferentes interacciones entre el producto HB y la sal de ftalato

Producto c.

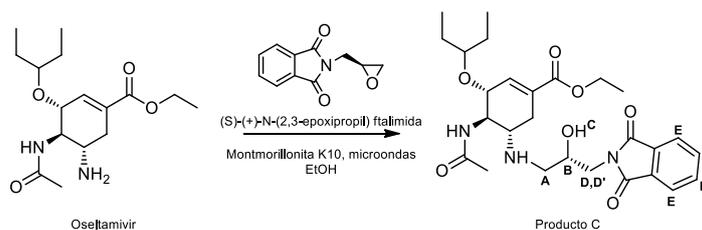


Figura 5. Síntesis del producto C.

Se reafirmó que utilizando un exceso del 15% del epóxido mejoraron los rendimientos de reacción, incluso en comparación con los rendimientos obtenidos en la síntesis del producto B (Figura 5). Se confirmó la presencia del producto C debido a las señales entre 7.79 (m, 4H) que corresponden a los hidrógenos E y F del anillo aromático de la ftalimida; 4.07 (s, 1H) para el hidrógeno B; 3.85 (d, J = 36.7 Hz, 2H) para los dos hidrógenos de A; 2.72 (m, 3H) para los hidrógenos D y D'.

Hidrólisis del producto c.

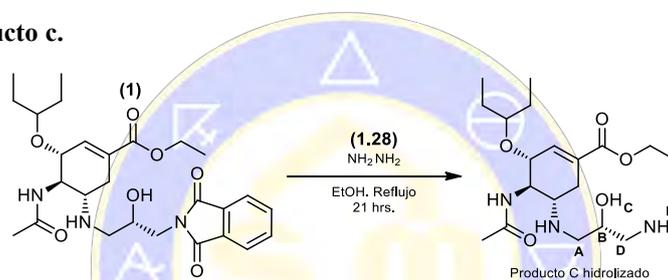


Figura 6. Hidrólisis del producto C para obtener HC

De igual manera que la hidrólisis del producto B, se empleó 28% de hidrato de hidracina en exceso, sin embargo, a comparación con producto B, esta reacción se llevó a cabo a reflujo durante 21 hrs. (Figura 6). Este procedimiento se realizó sin purificación previa del producto C.

Se observó la desaparición de las señales del anillo aromático correspondientes a la ftalimida, además que se apreció de manera más clara las señales principales del producto HC en 4.20 para el hidrógeno B; 3.86 para el hidrógeno C del beta-aminoalcohol; y finalmente en 2.31 se encontró la señal de los hidrógenos A, D y E. Asimismo, como en el producto HB, se llevó a cabo un análisis conformacional de la molécula HC a través de Spartan® en donde se pudo observar la aparición de diferentes puentes de hidrógeno intermoleculares, y por consiguiente diferentes interacciones entre los hidrógenos del producto que se ven reflejados en el cambio del desplazamiento de las señales y la aparición de otras nuevas. (Figura 7)

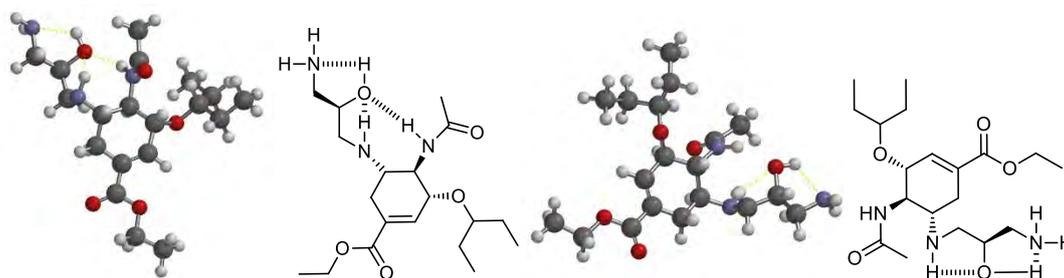


Figura 7. Puentes de hidrógeno intermoleculares del producto HC realizadas por medio de modelación molecular en Spartan®

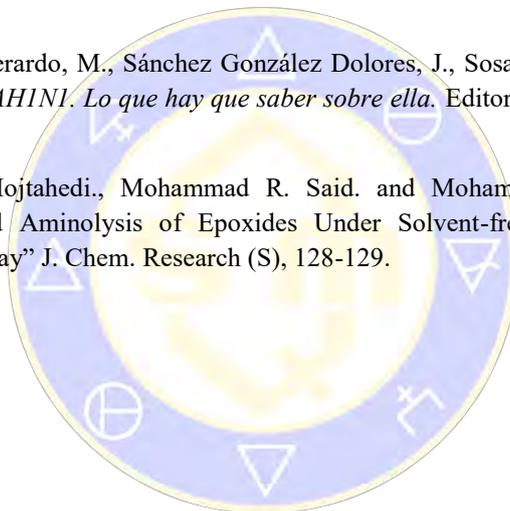
Conclusiones

1. Se lograron sintetizar tres beta-aminoalcoholes derivados del Oseltamivir que podrían emplearse como inhibidores de neuroaminidasa del virus de influenza.

2. Para los productos HB y HC se llevó a cabo un análisis por medio de modelación molecular utilizando Spartan® y se llegó a la conclusión que en la hidrólisis del producto B, se obtuvo como subproducto una sal de ftalato además del producto HB; mientras que para la molécula de HC se observó que se forman puentes de hidrógeno intermoleculares que se ven reflejados en el desplazamiento y aparición de nuevas señales en el espectro de RMN ¹H.

Bibliografía

1. Anthony E. Fiore, Alicia Fry, Et.Al. Antiviral Agents for the Treatment and Chemoprophylaxis of Influenza Recommendations of the Advisory Committee on Immunization Practices (ACIP).Morbidity and Mortality Weekly Report. U.S Department of Health and Human Services. January 21, 2011
2. R. Mannhold, H. Kubiniy, G. Folkers Antiviral Drug Strategies. Vol. 50 Ed. Wiley-VCH. 2011Alemania.
3. Delthia Ricks, MA, MS., (2009). "100 Questions & Answers about Influenza" Jones and Bartlett publishers.
4. Gonzáles López Gerardo, M., Sánchez González Dolores, J., Sosa Luna Carlos A. "Pandemia. Influenza humana AH1N1. Lo que hay que saber sobre ella. Editorial Alfil S.A de C.V. México D.F 2009.
5. Mohammad M. Mojtahedi., Mohammad R. Said. and Mohammad Bolourchianb, (1999). Microwave-assisted Aminolysis of Epoxides Under Solvent-free Conditions Catalyzed by Montmorillonite Clay" J. Chem. Research (S), 128-129.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Síntesis de azidas aromáticas por S_NAr empleando un catalizador de transferencia de fase.Francisca Johana Aguilar Costilla¹, Elisa Leyva², Silvia Elena Loredó Carrillo³.^{1,2,3} Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, S.L.P.¹fjohana.aguilar@outlook.com, ²elisa@uaslp.mx**Resumen.**

Se sintetizó *p*-nitrofenilazida a partir de azida de sodio y nitrobenzenos que contienen como sustituyente un halógeno en posición *para*. También se sintetizaron azidas aromáticas fluoro-sustituidas, a partir de compuestos aromáticos pentafluorados con un electroattractor como sustituyente, las reacciones se llevaron a cabo en presencia y ausencia de tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TFBTA) que actúa como un catalizador de transferencia de fase (CTF). El uso del TFBTA disminuyó los tiempos de reacción y en algunos casos incremento el rendimiento.

Introducción

Las azidas orgánicas fueron descubiertas hace más de 140 años por Peter Grieb [1]. Estos compuestos han demostrado tener un papel importante en la química, biología, medicina y ciencia de materiales. Tienen interés industrial debido a su uso en la síntesis de compuestos heterocíclicos, los cuales son utilizados como fármacos. En los últimos años, las perfluoro aril azidas se han utilizado en la preparación de varios agentes quelantes bifuncionales, reactivos útiles en la química médica nuclear para lograr la unión de una molécula radiomarcada a anticuerpos o fragmentos de anticuerpos, que a su vez podrían unirse a sitios biológicos específicos para obtener imágenes o utilizarse en terapia de cáncer [2].

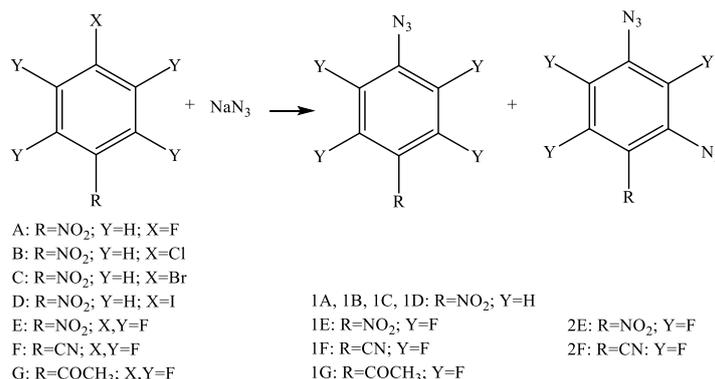
Las azidas aromáticas se pueden obtener por tres metodologías [3-8]. En la primera, se obtienen a partir de sales de bencen diazonio y NaN_3 . En la segunda, se reaccionan arilhidrazinas con $NaNO_2$. Sin embargo, estas metodologías presentan algunas limitaciones ya que requieren ácidos fuertes. En la tercera, se realiza una sustitución nucleofílica aromática (S_NAr) de un halógeno por el grupo azida y es la metodología empleada en este trabajo.

El objetivo de esta investigación es realizar la síntesis de azidas aromáticas utilizando S_NAr , llevando a cabo las reacciones en presencia y ausencia de un CTF. Para esto, se utilizó NaN_3 y compuestos aromáticos sustituidos por halógenos y un electroattractor. Como catalizador se empleó el TFBTA. Generalmente, en las reacciones de S_NAr se utiliza una mezcla de solventes acetona/agua o DMF/agua. Sin embargo, la NaN_3 solo es soluble en agua y los compuestos orgánicos solo son solubles en el solvente orgánico. Esto desfavorece la reacción ya que el compuesto orgánico y la azida no entran en contacto. Por tal motivo, se requiere realizar estas reacciones en reflujo a temperaturas muy elevadas. El catalizador TFBTA es soluble en agua y genera el catión tetraetilamonio Et_4N^+ , soluble en solventes orgánicos, que se combina con la azida N_3^- , de esta manera, el grupo azida pasa a la fase orgánica donde se encuentra la materia prima. La presencia del CTF favorece que la reacción se lleve a cabo.

Resultados y discusión

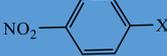
Síntesis de *p*-nitrofenilazida.

Se empleó como solvente una mezcla de DMF (4 mL) y agua (1 mL). La reacción se llevó a cabo con 1.2 mmol de NaN_3 y 1 mmol de los nitrobenzenos halogenados (esquema 1: A-D). Se utilizó un baño de agua para el calentamiento de la mezcla de reacción, las condiciones se muestran en la tabla 1. Después del tiempo indicado se agregaron 30 mL de agua destilada fría para precipitar el producto. El sólido cristalino obtenido se filtró, se secó en un desecador y se purificó por cromatografía en columna empleando como fase móvil hexano/acetato de etilo 9:1. El producto se caracterizó por UV-Vis, IR y RMN.



Esquema 1: Síntesis de azidas aromáticas

Tabla 1. Condiciones de reacción y resultados obtenidos en la síntesis de *p*-nitrofenilazida, en ausencia y presencia del TFBTA.

Materia prima 	Reacciones llevadas a cabo en ausencia de TFBTA			Reacciones llevadas a cabo en presencia de TFBTA		
	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Rendimiento (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Rendimiento (%)
A, X=F	60	8	95	60	4	95
B, X=Cl	70	16	50	70	10	55
C, X=Br	70	16	40	70	10	45
D, X=I	70	23	40	70	15	45

El uso de un CTF disminuyó el tiempo de reacción. Se obtuvo un mayor rendimiento al utilizar como materia prima 1-fluoro-4-nitrobenzénico (esquema 1: A). La reacción procede a través de un mecanismo de adición-eliminación. El flúor es mejor grupo saliente que el cloro, bromo y yodo, debido a efectos inductivos y estéricos [6]. Es el halógeno más electronegativo, por lo que aumenta la carga parcial positiva del carbono al que se encuentra enlazado, de esta manera, el grupo azida se une fácilmente a este carbono (electrofílico). El radio atómico del flúor es menor, por lo que hay menos impedimento estérico y es más fácil que se lleve a cabo la adición del grupo azida al carbono al que se encuentra enlazado el halógeno (posición *p*).

Síntesis de azidas aromáticas fluoradas.

Se utilizó una mezcla de acetona (4 mL) y agua (1 mL), la reacción se llevó a cabo empleando azida de sodio y derivados de R-pentafluoronitrobenzenos (esquema 1: E-G), a temperatura ambiente (25°C). Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 2. Después del tiempo indicado, se agregaron 30 mL de agua destilada fría. El producto líquido aceitoso se separó por decantación y se caracterizó por UV-Vis, IR y RMN.

Tabla 2. Condiciones de reacción y resultados obtenidos en la síntesis de las azidas aromáticas fluoradas.

Materia prima 	Proporción materia prima:NaN ₃	Reacciones en ausencia del CTF		Reacciones en presencia del CTF	
		Tiempo (horas)	Rendimiento (%)	Tiempo (horas)	Rendimiento (%)
E: R=NO₂	1:1.2	53	1E=50	7	1E=70
			2E=15		2E=10
	1:1	27	1E=65	8	1E=85
F: R=CN	1:1.2	1	1F=70	1	1F=73
			2F=12		2F=15
	1:1	0.5	1F=70	0.5	1F=75
G: R=COCH₃	1.:1.2	9	1G=70	8	1G=91

Al tener como sustituyente COCH₃, se observó la formación de un solo producto (esquema 1: 1G) llevando a cabo la reacción con NaN₃ en exceso. Bajo estas mismas condiciones, al tener CN o NO₂ se formaron dos productos. Esto se debe a que el CN y NO₂ son electroattractores más fuertes, por lo que generan un centro electrofílico no solamente en posición *para*, sino también en *orto*. Después de formarse la azida (esquema 2: ruta 1), se genera la diazida (esquema 2: ruta 2).



Esquema 2. Mecanismos en la reacción de azida de sodio con R-pentafluorobenceno (R=COCH₃, CN, NO₂).

Conclusiones.

Para la síntesis de *p*-nitrofenilazida se obtienen mejores rendimientos empleando 1-fluoro-4-nitrobenzoceno, el uso del CTF reduce el tiempo de reacción de ocho a cuatro horas. Al tener como sustituyentes Cl, Br o I, el tiempo de reacción disminuye y el rendimiento aumenta, con el uso del CTF. En la síntesis de azidas fluoradas el uso del CTF reduce el tiempo de reacción al tener como sustituyentes NO₂ y COCH₃, además aumenta los rendimientos. Con el grupo CN el tiempo de reacción se mantiene, pero el rendimiento aumenta. Los compuestos pentafluorados que tienen como sustituyente CN o NO₂ al reaccionar con NaN₃ en exceso generan dos productos, azida y diazida, en cambio la pentafluoroacetofenona solamente da como

resultado la azida. Utilizando el CTF las reacciones se llevan a cabo en condiciones más suaves, a temperatura ambiente o calentamiento moderado y los rendimientos se incrementan.

Agradecimientos.

Al financiamiento de CONACyT (Proyecto:155678) y de UASLP (Convenio C18-PFCE-08-03.03).

Referencias

1. González Balderas, R. M., *Síntesis, caracterización y fotoquímica de azidas aromáticas fluoradas y nitradas* (Tesis de maestría). Facultad de ciencias Químicas, UASLP, San Luis Potosí, México, **2013**, 2, 3, 20-23.
2. Leyva, E., Leyva, S., Moctezuma, E., González-Balderas, R. M., De Loera D., *Microwave-assisted synthesis of substituted fluorophenyl mono-and diazides by S_NAr . A fast methodology to prepare photoaffinity labeling and crosslinking reagents*. Journal of Fluorine Chemistry, **2013**, 156, 164-169.
3. Bräse, S., Gil, C., Knepper, K., Zimmermann, V., *Organic azides: An exploding diversity of a unique class of compounds*. Angewandte Chemie - International Edition, **2005**, 44, 5188-5240
4. Díaz, D. D., Finn, M. G., Sharpless, K. B., Fokin, V, Hawker, J. *Cicloaddición 1,3-dipolar de azidas y alquinos . I: Principales aspectos sintéticos*. An Quím Real Sociedad Española de Química, **2008**, 104, 173-180
5. Evans, R. A., Wong, M. W., Wentrup, C. *2-Pyridylnitrene-1,3-Diazacyclohepta-1,2,4,6-tetraene Rearrangements in the Trifluoromethyl-2-pyridyl Azide Series*. Journal of the American Chemical Society, **1996**, 118, 4009-4017.
6. De Loera, D. A, Leyva, E., Jiménez Cataño, R., *Fotoquímica de azidas aromáticas: intermediarios, reacciones y su aplicación biológica*. Boletín de la Soc. Quím. Mex., **2009**, 3,2 93-106.
7. De Loera, D. A., *Estudio Experimental de la Fotoquímica de Azidas Aromáticas, en estado Cristalino y en Solución y Evaluación Computacional de Mecanismos de Reacción* (Tesis de Doctorado). Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, San Luis Potosí, México, **2008**.
8. Leyva, E., Platz, M.S., Persy, G., Wirz, J., Photochemistry of Phenyl Azide: The Role of Singlet and Triplet Phenylnitrene as Transient Intermediates. J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 3783-3790.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Síntesis de 2,4,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina como precursores de polímeros con posible actividad fotovoltaica.

Carlos Antonio Rius Alonso, **Kevin Daniel Zarza Becerra**, Martha Yolanda González Quezada.

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad

Universitaria, Coyoacán C.P 04510, CDMX. riusal@hotmail.com, kevz_14oc@outlook.com,

ygonzalezq@yahoo.com.mx

En los últimos años se ha logrado incrementar la eficiencia de las celdas solares orgánicas de un 4% hasta un 14.2%, esto las hace muy atractivas para su uso. Si a esto le añadimos la facilidad de su fabricación por métodos de laminación e impresión de tinta, hace que su costo de fabricación sea bajo y las convierte en un material ideal para la conversión de energía solar a eléctrica. Basándose en estudios teóricos de la separación de los orbitales HOMO y LUMO de una serie de compuestos se vio que cuando se tiene el fragmento de tiadiazoles fusionados ya sea a un benceno o a una piridina, los compuestos tienen valores óptimos para ser usados como receptores.

En este trabajo, se describe la síntesis de dos tiadiazoles: (i) 7-bromo-4-cloro[1,2,5]tiadiazol[3,4,c]piridina, (ii) 7-bromo-[1,2,5]-tiadiazol[3,4,c]piridina, partiendo de la 4-aminopiridina. Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia de $^1\text{HRMN}$, $^{13}\text{CRMN}$ e IR.

Introducción.

Actualmente la demanda energética a nivel mundial se cubre con el uso de combustibles fósiles tales como el petróleo, gas natural, carbón, o por fisión nuclear y en menor cantidad a partir de recursos renovables como la energía eólica, geotérmica, hídrica y solar. Esta última es de particular importancia, debido a que la energía solar es una fuente de energía inagotable y su utilización no genera desechos tóxicos o gases de efecto invernadero como lo hacen el uso de combustibles fósiles o la acumulación de desechos nucleares. [1]

Existen varias formas de poder utilizar la energía solar, una es usando su poder calorífico y mediante espejos concentrar la radiación sobre tubos que contienen un líquido o sal fundida, la cual se usa para calentar agua, convertirla en vapor, y así propulsar turbinas que generan energía eléctrica.

Otra forma es captar la energía solar y convertirla directamente en energía eléctrica, para esto se usan dispositivos conocidos como celdas solares. Estas celdas, comúnmente fabricadas a partir de Silicio y otros materiales como el Telurio de Cadmio han demostrado gran eficacia al convertir la energía solar en energía eléctrica. Sin embargo, el principal problema de este tipo de celdas solares es que su fabricación produce desechos tóxicos y energéticamente su costo de fabricación es muy alto debido a que se tiene que utilizar silicio de alta pureza. Es por ello que desde hace algunas décadas, se ha explorado la fabricación de celdas solares basadas en polímeros orgánicos. Estas celdas solares orgánicas o OSCs por sus siglas en inglés tienen como principal ventaja que son mecánicamente flexibles, su fabricación tiene un bajo impacto ambiental, tienen facilidad en cuanto a su manufactura, son fácilmente integrables a otros dispositivos y requieren de poco material para su fabricación siendo ligeras. [2-6]

Existen numerosos tipos de celdas solares y de acuerdo a su estructura se pueden catalogar como celdas de mono capa, de doble capa activa y de heterounión de volumen o BHJ por sus siglas en inglés. [7]

Para la fabricación de celdas orgánicas BHJ se utilizan dos materiales orgánicos, uno como aceptor y otro como donador. Comúnmente como material electro aceptor se utiliza, derivados de Fullerenos 60 como el PC60BM, mientras que como materiales electro donadores, moléculas como el P3AT (poli (3-alquiltiofeno)) y en específico el P3HT [poli (3-hexiltiofeno)] han demostrado una eficiencia de 5%. [8]

Recientemente, se han realizado estudios cuánticos para mejorar la eficiencia de este tipo de celdas, en los cuales se ha observado que existe una serie de moléculas con alto potencial, entre ellas los piridotiadiazoles, cuya síntesis es la que condujo a la realización de este trabajo. [9-11]

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de dos compuestos heterocíclicos (I y II) como precursores en la síntesis de polímeros orgánicos como posibles materiales semiconductores en celdas solares orgánicas.



Se sintetizaron y caracterizaron por espectroscopia de $^1\text{HRMN}$, $^{13}\text{CRMN}$ e IR los compuestos (I) 7-bromo-4-cloro[1,2,5]-tiadiazol-[3,4,c]piridina y (II) 4-bromo-[1,2,5]-tiadiazol-[3,4,c]piridina. [12-13]

Metodología.

El proceso de síntesis de los 2,4,5-tiadiazoles se realiza en 4 etapas, partiendo de 4-aminopiridina como materia prima. Estas 4 reacciones, se describen a continuación.

1) Reacción de Nitración.



Para la obtención del compuesto 4-amino-3-nitropiridina se hacen reaccionar la materia prima con la mezcla sulfonítrica en relación 1:1 con respecto al ácido nítrico y posteriormente se calienta la reacción lentamente hasta alcanzar los $90\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene esta temperatura por 3 horas. Se obtiene el producto puro como un sólido amarillo con punto de fusión de $198\text{ }^\circ\text{C}$ y un rendimiento del 64%. IR cm^{-1} : 3387 (NH_2), 3300 (NH_2), 3062 (C-H_{ar}), 1646 (C-C_{ar}), 1552, 1220 (NO_2).

En $^1\text{HRMN}$ se observan 4 señales: δ 8.97 (s, 1H), 8.13 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.93 (s, 2H), 6.88 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H). ^{13}C (60 Mz, DMSO-d_6) 151.9 (C_1), 149.8 (C_3), 148.3 (C_5), 129.0 (C_4), 113 (C_2).

2) Reacción de Halogenación.



Como segundo paso, se realiza una reacción de halogenación utilizando bromo como halógeno, con una relación molar 1:3 del compuesto 4-amino-3-nitropiridina con respecto al bromo por 120 horas. Se obtiene el compuesto 4-amino-3-bromo-5-nitropiridina como un sólido anaranjado con un punto de fusión de $174\text{ }^\circ\text{C}$ y un rendimiento del 100%. IR cm^{-1} : 3421, 3311 (NH_2), 3167, 3086 (C-H_{ar}), 1618, 1590, 1455 (C-C_{ar}), 1535, 1343 (NO_2), 762 (C-Br). El análisis de $^1\text{HRMN}$ muestra 3 señales: δ 9.10 (s, 1H, H_1), 8.63 (s, 1H, H_5), 8.23 (s, 2H, H_3). ^{13}C (60Mhz, DMSO-d_6) 152.7 (C_1), 149.1 (C_3), 148.7 (C_5), 144.8 (C_4), 107.5 (C_2).

3) Reducción del grupo nitro.



En la reducción del grupo nitro a un grupo amino ocurre una segunda halogenación. Este paso se lleva a cabo con ácido clorhídrico y cloruro de estaño II como catalizador, el rendimiento del producto crudo es del 49% obteniéndose dos productos que se lograron separar e identificar:

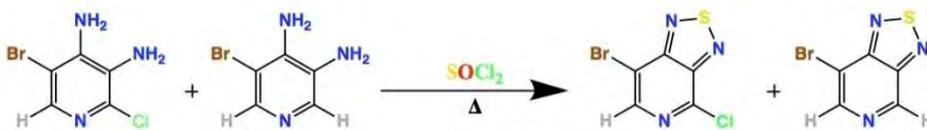
i) 3,4-Diamino-5-bromo-2-cloropiridina.

Este producto es un polvo beige con punto de fusión de 128°C. Se observan en el IR cm^{-1} , 3451, 3408 (NH_2), 3266,3161 (C-H_{ar}), 1655,1619, 1555 (C-C_{ar}), 877 (C-Cl), 790 (C-Br). En el espectro de $^1\text{HRMN}$ (300 Mhz, DMSO-d_6) da las siguientes señales en: δ 7.53 (s, 1H, H_1), 5.95 (s, 2H, H_3), 5.07 (s, 2H, H_4). En ^{13}C (60Mhz, DMSO-d_6), 136.2 (C_1), 130.3 (C_5), 129.4 (C_3), 124.8 (C_2), 101.5 (C_4).

ii) 3,4-diamino-5-bromopiridina.

En segundo producto tiene un punto de fusión de 116°C. Se observa en IR cm^{-1} : 3451,3408 (NH_2), 3266,3161 (C-H_{ar}), 1619, 1555 (C-C_{ar}), 790 (C-Br). En $^1\text{HRMN}$ (300MHZ, DMSO-d_6) δ 7.65 (s, 1H, H_1), 7.58 (s, 1H, H_5), 5.52 (s, 2H, H_3), 4.90 (s, 2H, H_4). ^{13}C (60MHZ, DMSO-d_6) 137.1 (C_1). 135.2 (C_5), 129.7 (C_3), 115.3 (C_2), 102.6 (C_4).

4) Formación del Tiadiazol.



Debido a la dificultad de separación de los compuestos puros, se decidió hacer la reacción de formación del tiadiazol con la mezcla de compuestos i e ii, ya que se vio que era mucho más fácil la separación de los compuestos una vez formado el ciclo del tiadiazol.

Finalmente, se lleva a cabo la formación del ciclo de tiadiazol partiendo de la mezcla de compuestos de la reacción de reducción y usando cloruro de tionilo tanto como reactivo como solvente. Esta reacción se lleva a cabo a reflujo (80 °C) por 18 horas y se obtienen dos compuestos. El primero el 4-bromo-7-cloro-[1,2,5]-tiadiazolo-[3,4,c]piridina se obtiene como un sólido rojo-anaranjado con un punto de fusión de 118 °C, solubilidad en DMSO y CH_2Cl_2 y rendimiento del 36.8% observándose una única señal en $^1\text{HRMN}$ a δ 8.55 (s, 1H, H_1). IR cm^{-1} : 3173, 3055, 3023 (C-H_{ar}), 2089, 1942 (N-S), 1670 (C=N), 1620.1601, 1561 (C-C_{ar}), 864 (C-Cl), 760 (C-Br). ^{13}C (60MHZ, DMSO-d_6) 146.9 (C_1), 145.5 (C_5), 144.7 (C_3), 134.9 (C_2), 100.5 (C_4).

Mientras que para el segundo compuesto 4-bromo-[1,2,5]-tiadiazolo-[3,4,c]piridina se obtiene como un sólido café-anaranjado con punto de fusión de 156 °C, solubilidad en DMSO y EtOH y un rendimiento del 63.2% observándose dos señales en IR cm^{-1} : 3069, 3022, 2982 (C-H_{ar}), 2424, 2095, 1998 (N-S), 1673, 1619 (C=N), 1561, 1503 (C-C_{ar}), $^1\text{HRMN}$ (60 MHZ, DMSO-d_6) δ 9.47 (s, 1H, H_5), 8.74 (s, 1H, H_1).

^{13}C 140.8 (C_1), 134.3 (C_5), 131.9 (C_3), 115.8 (C_4).

Conclusiones.

- Se llevó a cabo la síntesis de dos 1,2,5-tiadiazoles a partir de 4-aminopiridina: (i) 4-bromo-7-cloro-[1,2,5]-tiadiazolo-[3,4,c]piridina, (ii) 4-bromo-[1,2,5]-tiadiazolo-[3,4,c]piridina como precursores de polímeros semiconductores de OPVs.
- La síntesis se llevó a cabo mediante una secuencia de 4 reacciones lineales, y se caracterizaron tanto los intermediarios como los productos finales mediante espectroscopia de RMN (^1H y ^{13}C) e IR.
- Se preparó una cantidad a mayor escala de estos compuestos para su posterior uso en la síntesis de los posibles polímeros fotoconductores.

Bibliografía.

1. <https://www.iea.org/newsroom/news/2016/july/renewable-energy-continuing-to-increase-market-share.html> consultado el 24/Enero/2017.
2. <http://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2012/12/daily-chart-19> consultado el 31 de Marzo de 2017.
3. Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. B. M. A., Nahar, A. (2015). Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41(C), 284–297.
4. Kippelen, B., and Bradas, J. (2009). Organic Photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 2(3), 251-261.
5. Nelson, J., (2002). Organic Photovoltaic Films, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6(1), 87 - 95.
6. Tang, C. W. (1986). Two layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48(2), 183-185.
7. Yu, G., and Heeger, J. (1995). Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 78(7), 4510-4515.
8. A I Abdul Hapip, F Abd. Wahab & K Sulaiman (2011) Influence of poly(3-alkylthiophene) (P3ATs) structure on P3AT/Ga₂S₃ films for organic solar cells, *Materials Research Innovations*, 15:sup2, s198-s201, DOI: 10.1179/143307511X13031890749091
9. Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Atahan-Evrenk, S., Amador-Bedolla, C., Sánchez-Carrera, R. S., Gold-Parker, A., Vogt, L., Brockway, A. M., and Aspuru-Guzik, A. (2011). The Harvard Clean Energy Project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid, *J. Phys. Chem. Lett.* 2(17), 2241-2251.
10. Hou, J., Guo, X. (2013). Active layer materials for organic solar cells, *Org. Sol. Cells Green Energy Technol.* 42, 17-42.
11. Lu, L., Kelly, M. A., You, W., and Yu, L. (2015). Status and prospects for ternary organic photovoltaics, *Nphoton* 9(8), 491-500.
12. Antoine, M., Czech, M., Gerlach, M., Günther, E., Schuster, T., and Marchand, P., (2011). Preparation of novel 2,3,8-trisubstituted pyrido[3,4-b]pyrazines and pyrido[2,3,b]pyrazines, *Synthesis* 2011(5), 794–806.
13. Zhao, H., Tang, D., Zhao, J., Wang, M., and Dou, J. (2014). Two novel ambipolar donor-acceptor type electrochromic polymers with the realization of RGB (red-green-blue) display in one polymer, *RSC Adv.* 4(106), 61537-61547.

Sulfonyl-nitrile based olefination for accessing structurally diverse alkenyl nitriles

Ángel Ismael Salazar Bello, Jesús Armando Luján Montelongo*

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México

jalujanm@cinvestav.mx

Interest on nitrile containing building blocks has been growing in the last years resulting from their versatility and presence in several functional molecules.¹² In many cases, besides their synthetic applicability, transcendent pharmaceuticals containing the nitrile function are relevant in terms of their pharmacological activity.

Specifically, a particular class which incorporates also an alkenyl function, named alkenyl nitriles, are important building blocks with broad synthetic range and has interesting examples used in the treatment of ailments such as VIH (Rilpivirine, Odefsey®, **1**, Gilead Sci) and Parkinson disease (Entacapone, Stalevo®, **2**, Novartis Pharma) (Figure 1). As stated previously, alkenyl nitriles feature in the preparation of products and materials of industrial interest (Figure 2)².

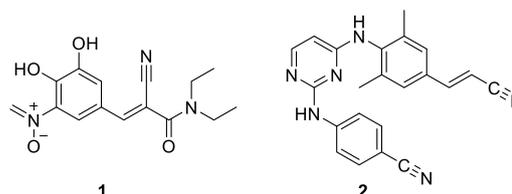


Figure 1. Pharmaceutical applications of alkenyl nitriles: (a) Entacapone **1; (b) Rilpivirine **2**.**

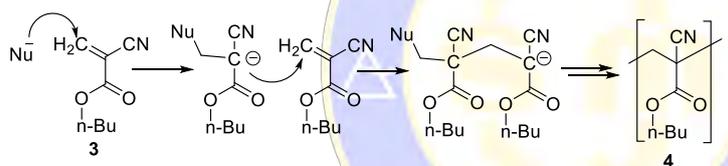
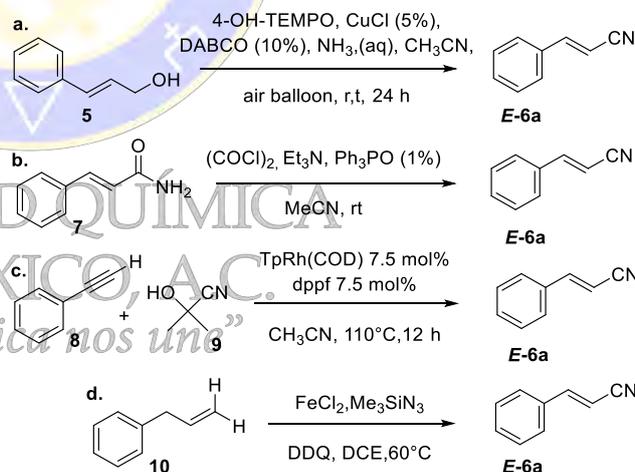


Figure 2. *n*-Butyl cyanoacrylate building block **3 in the synthesis of poly(butyl 2-cyanoacrylate) **4** (tissue adhesive).**

Among the existent methods for the preparation of alkenyl nitriles, several alternatives have been proposed such as: oxidative cyanation of alcohols,³ catalytic dehydration of amides,⁴ hydrocyanation of terminal alkynes⁵ and transformation of allylbenzene (Scheme 1).⁶

Interestingly, no concise report regarding the Ramberg-Bäcklund olefination has been documented. The Ramberg-Bäcklund olefination involves the formation of a transient α -halosulfonyl specie which is then exposed to basic media for the generation of another transient specie, a substituted episulfone. This



Scheme 1. Some examples of alkenyl nitrile synthesis: 1. Oxidative conversion to nitriles of alcohols. 2. Catalytic dehydration of aromatic amides. 3. Rh(I)-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydrocyanation of Aromatic Terminal Alkynes. 4. Transformation of Allylbenzene to cinnamionitrile.

¹² Lanari, D.; Alonzi, M.; Ferlin, F.; Santoro, S.; Vaccaro, L. *Org. Lett.* **2016**, *18* (11), 2680–2683.

² (a) Carriles, Y. R.; Brito, R. A.; Sánchez, R. M.; Acevedo, E. S.; Domínguez, P. R.; Mueller, W. D. *Molecules* **2014**, *19* (5), 6220–6227 (b) Romero, I.; Malta, J. N. S.; Silva, C.; Mimica, L. J.; Soong, K.; Hida, R. *Indian J. Ophthalmol.* **2009**, *57* (5), 341.

³ Hu, Y.; Chen, L.; Li, B. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, *29* (3), 464–466.

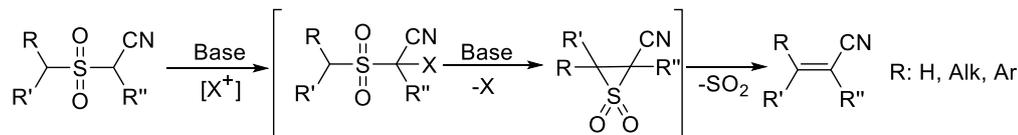
⁴ Shipilovskikh, S. A.; Vaganov, V. Y.; Denisova, E. I.; Rubtsov, A. E.; Malkov, A. V. *Org. Lett.* **2018**, *20* (3), 728–731.

⁵ Ye, F.; Chen, J.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (21), 7184–7187.

⁶ Qin, C.; Jiao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15893.

⁷ Söderman, S. C.; Schwan, A. L. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (23), 10978–10984.

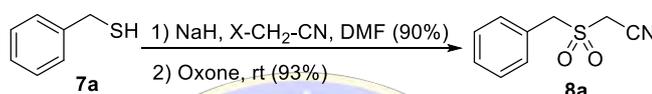
episulfone then suffers a SO₂ chelotropic extrusion to yield the olefin with the loss of SO₂ gas (Scheme 2).⁷



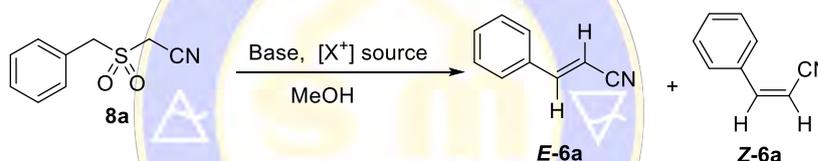
Scheme 2. Ramberg-Bäcklund olefination concept for the synthesis of alkenyl nitriles

Therefore, we saw the opportunity to develop an olefination method for accessing alkenyl nitriles by using the Ramberg-Bäcklund olefination. Our approach is completely modular, as the required sulfonyl nitrile can be rapidly synthesized by sequential alkylation of simple commercial thiols with chloro or bromoacetonitrile, followed by oxidation (Scheme 3).

Scheme 3. General preparation of sulfonyl nitrile probe 8a. X=Cl or Br



Early experimental incursions helped us to define a reliable olefination system, where several electrophilic halogen sources and bases, revealed DBU and CBr₄ as optimal (Table 1).



Entry ^a	Halide	Yield %	E:Z ratio	Entry ^b	Base	Yield %	E:Z ratio
1	CBr ₄	88	5.8:1	1	DBU	88	5.8:1
2	CCl ₄	-	-	2	DABCO	-	-
3	NBS	12	3:1	3	DIPA	28	4:1
4	DBtCE	65	5.7:1	4	TMP	-	-
5	p-TSB	41	5:1	5	Et ₃ N	-	-
^a Used DBU as base				^b Used CBr ₄ as halogen source			

Table 1 & 2. Optimization of the reaction conditions and their respective stereoselectivity.

Gratifyingly, our method delivered alkenyl nitriles trans stereoisomer higher than 80% yield, which is comparable to the reported methods. However, the experimental setup is simplistic and used milder conditions, besides of fast conversion rates. In the present time, we are exploring other several substrates/templates, with evaluation of the stereochemical outcome. We are working on the synthesis of sulfonyl nitriles (8), starting from selected alkyl thiols (7). Additionally, several tests are scheduled to evaluate the behavior of the substituents in the general procedure of alkenyl nitriles. Some examples of sulfonyl nitriles to consider are: 2-((cyclohexylmethyl)sulfonyl) acetonitrile and 2-(heptylsulfonyl) acetonitrile among others.

Síntesis de Derivados Imidazólicos Asistida por Microondas

Rony Alexis Maldonado Carranza,¹ Catalina M. Pérez Berúmen,¹ César Garcías Morales,¹ Miguel Á. Vázquez Guevara,² Erik Díaz Cervantes,³ Fabiola N. de la Cruz Durán^{1*}

¹Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas V.; S/N, República, 25280, Saltillo, Coah.

²Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto.

³Departamento de Alimentos, División de Ciencias de la Vida, Universidad de Guanajuato, Km 28 de la Carretera San José Iturbide-Tierra Blanca, Tierra Blanca, Gto.

rmaldonado@uadec.edu.mx, fcruz@uadec.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se reporta la síntesis de compuestos derivados del núcleo heterocíclico imidazo[1,2-*a*]piridina en dos etapas. La primera etapa consta de la α -halogenación de cetonas con NBS y la segunda etapa es la condensación de la cetona halogenada con la 2-aminopiridina en medio básico. Ambas etapas fueron asistidas por microondas como fuente de energía. Las estructuras de los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante IR, UV y RMN de ¹H y ¹³C.

Introducción

Los derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina son compuestos heteroaromáticos de gran importancia y objeto de estudio debido a su diversa actividad biológica que presenta.ⁱ Exhiben una amplia gama de propiedades farmacológicas entre las que podemos mencionar: antiviral, anticancerígeno, antifúngicos, actividades antiinflamatorias,ⁱⁱ antibacterial,ⁱⁱⁱ antiulcerosas,^{iv} antimicótico, arteriosclerosis,^v gota y la enfermedad de Alzheimer.^{vi} Además que algunos derivados de este sistema heterocíclico posee propiedades fluorescentes en el estado sólido o disolución,^{vii} y con base en esta propiedad, los compuestos imidazólicos se han venido estudiando como fluoróforos orgánicos importantes para ser usados como biomarcadores.^{viii}

Por otro lado, la mayoría de los métodos de síntesis de imidazopiridinas de los últimos diez años, se han llevado a cabo empleando productos químicos básicos junto con la 2-aminopiridina, que se ha utilizado como el compañero de acoplamiento en muchos de los casos,^{ix} a través de una reacción de condensación con compuestos α -halocarbonilo.^x

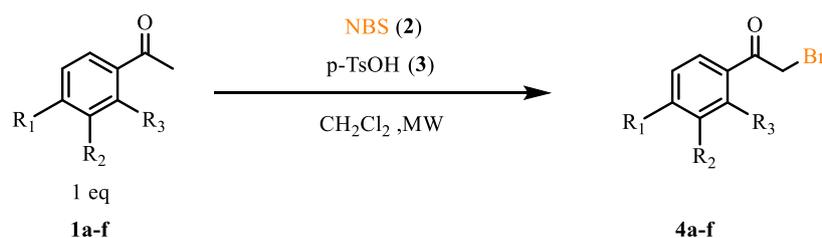
Materiales y Métodos

La síntesis de los compuestos derivados de imidazopiridina se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa, se hizo reaccionar la cetona **1a-f**, con NBS y *p*-TsOH en CH₂Cl₂ en microondas. Para la segunda etapa, se buscaron las condiciones de reacción idóneas y una vez establecidas se sintetizaron derivados imidazólicos utilizando diferentes derivados de la acetofenona.

Discusión de Resultados

Para la síntesis de derivados imidazopiridina, se llevó a cabo en dos etapas de reacción. En la primera etapa, se realiza una halobromación (**4a-f**) utilizando derivados de la acetofenona (**1a-f**) como la cetona base para su halogenación, y *N*-Bromosuccinimida (NBS) como agente bromante en medio ácido (Tabla 1).

Tabla 1. Derivados de la α -halogenación de cetonas.



Derivado	Sustituyentes			Producto (4)	%R
	R ₁	R ₂	R ₃		
1a	-H	-H	-H	a	78
1b	-Cl	-H	-H	b	95
1c	-OCH ₃	-H	-H	c	95
1d	-CH ₃	-H	-H	d	95
1e	-F	-H	-F	e	97
1f	-Cl	-Cl	-H	f	99

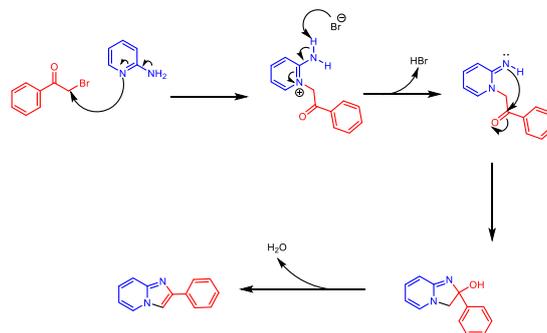
Mientras que, en la segunda etapa de reacción se llevó a cabo la condensación de los derivados α -bromados (**4a-f**) con la 2-aminopiridina **5**, en medio básico, obteniendo varios derivados en altos rendimientos (Tabla 3).

Tabla 3. Derivados de imidazo[1,2-*a*]piridina.



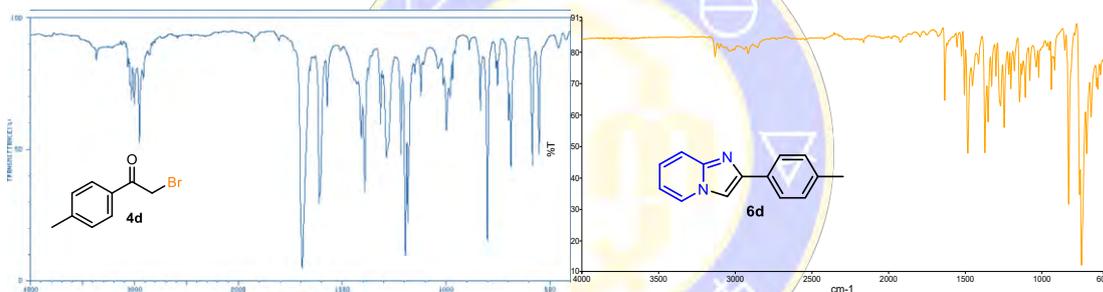
4	Sustituyentes			Producto (6)	%R
	R ₁	R ₂	R ₃		
a	-H	-H	-H	a	90
b	-Cl	-H	-H	b	84
c	-OCH ₃	-H	-H	c	94
d	-CH ₃	-H	-H	d	86
e	-F	-H	-F	e	98
f	-Cl	-Cl	-H	f	96

La reacción que se lleva a cabo en esta etapa implica la ciclocondensación de la 2-aminopiridina con los derivados α -bromados a través del mecanismo propuesto en el Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo para la síntesis de la imidazo[1,2-*a*]piridina

Una manera sencilla de comprobar la obtención de los productos **6**, fue por medio de espectroscopía infrarroja. En el Espectro 1, se muestra la banda característica del carbonilo alrededor de 1700 cm^{-1} del compuesto **4d**. Mientras que, en el Espectro 2, corresponde al compuesto **6d**, en donde la banda de carbonilo desaparece.



Espectro 1. FT-IR (ATR) de **4d**

Espectro 2. FT-IR (ATR) de **6d**

Conclusión

El método de síntesis propuesto para los compuestos imidazólicos utilizando microondas, ofrece ventajas como altos rendimientos, fácil realización y tiempo muy corto de reacción, tanto en la α -halogenación de cetonas como en la condensación de la cetona halogenada con la 2-aminopiridina. El análisis de los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C permitieron confirmar la estructura de las moléculas.

Referencias

- I. Kim, O.; Jeong, Y.; Lee, H.; Hong, S.S.; Honf, S. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2455-2456.
- II. Sato, Y.; Onozaki, Y.; Sugimoto, T.; Kurihara, H.; Kamijo, K.; Kadowaki, C.; Tsujino, T.; Watanabe, A.; Otsuki, S.; Mitsuya, M.; Iida, M.; Haze, K.; Machida, T.; Nakatsuru, Y.; Komatani, H.; Kotani, H.; Iwasawa, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 4673-4678.
- III. Gómez, J. *Síntesis regioselectiva de 3-aróilimidazo[1,2-*a*]piridinas*, tesis de maestría: Instituto Politécnico Nacional, **2009**.
- IV. Kushwaha, N.; Mondal, S.; Sharma, R.; Kumar, N. *Asian J. Chem.* **2017**, *29*, 1495-1498.
- V. Ramesh, P.; Bhaskar, K. *Asian J. Chem.* **2016**, *28*, 2517-2520.
- VI. Zhu, W.; Ding, Y.; Bian, Z.; Xie, P.; Xu, B.; Tang, Q.; Wu, W.; Zhou, A. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2215-2221.
- VII. Tomoda, H.; Hirano, T.; Saito, S.; Mutai, T.; Araki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1327-1328.
- VIII. Velázquez, S.; Salgado, H.; Velázquez, M.; Compos, E.; Reyes, A.; Pérez, C. *Chemistry Central Journal*, **2012**, *6*, 83-84.
- IX. Kumar, A.; Santra, S.; Monir, K.; Hajra, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1555-1575.
- X. Bhargava, S.; Choudhary, A. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2014**, *6*, 553-557.

Reacción sólido-sólido de anilinas con 5-hidroxi-1,4-naftoquinona

Maria Magdalena Gallegos Salazar, Elisa Leyva, Silvia Elena Loredo Carrillo

Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Avenida Dr. Manuel Nava no.6 Zona Universitaria, S.L.P. CP 78290 San Luis Potosí
magdalena.gallegos@outlook.es**Resumen**

Se realizó la síntesis de anilina-naftoquinonas, a partir de 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (juglona) y anilinas con diferentes sustituyentes, electroattractores y electrodonadores. Este proceso sólido-sólido proceden mediante la formación de un complejo EDA que proporciona regioselectividad. Las reacciones se llevaron a cabo con agitación, a temperatura ambiente en ausencia de disolvente y a temperatura moderada con unas gotas de agua. Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por medio de espectroscopia de IR y RMN. Si la anilina tiene un sustituyente fuertemente electroattractor la reacción no procede. Se observó una disminución en los tiempos de reacción al utilizar anilinas con grupos electrodonadores y se obtuvo un incremento en los rendimientos al ser mayor el efecto electrodonador.

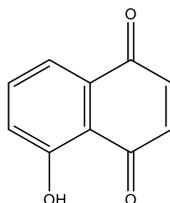
Introducción

Los derivados de naftoquinonas exhiben propiedades fisicoquímicas interesantes, experimentan procesos de oxidación y reducción ya que tienen la capacidad de aceptar uno o dos electrones generando un anión radical (semiquinona) o un dianión (hidroquinona)¹. Esto hace que presenten una amplia gama de actividades biológicas con posibles aplicaciones medicinales, como agentes antitumorales², antiparasitarios, anticancerígenos, antifúngicos³, antibacterial, antipalúdicos y antiproliferativo, entre otros⁴.

La juglona (5-hidroxi-1,4-naftoquinona) se obtiene de las hojas y cáscara del fruto del nogal (*Juglans regia* L., *Juglandaceae*). Se usa en la tinción de madera, a la cual le proporciona un tono marrón, además le proporciona protección contra organismos saprófitos debido a sus propiedades antibacterianas y fungicidas. También se ha aislado de la planta *Diospyros lycioides*, y se ha demostrado que presenta actividad contra *Streptococcus mutans* y *S. sanguis* responsables, de la caries dental, y sobre *Porphyromonas gingivalis* y *Prevotella intermedia* causantes de gingivitis³.

Las naftoquinonas son compuestos electrofílicos, por lo tanto un nucleófilo puede atacar sobre el carbono alfa del grupo carbonilo o sobre el carbono beta por lo que experimentan reacciones de adición de Michael 1,2 o 1,4 generando así mezclas de compuestos debido a la presencia de diferentes sitios electrofílicos en la molécula con reactividad similar⁵.

En el caso particular de la juglona la sustitución nucleofílica permite una regioselectividad para la adición 1,4 debido a que el sustituyente hidroxilo puede formar un enlace tipo puente hidrógeno con el carbonilo más cercano (esquema 1), lo que impide el ataque al carbono beta de dicho carbonilo.

Esquema 1. Estructura de la juglona

En este trabajo se realizó la reacción entre la juglona y anilinas con sustituyentes electrodonadores (4-OMe, 4-Me, 4-OEt) y un sustituyente electroattractor NO₂, por medio de una reacción sólido-sólido. Se propone

que el mecanismo de reacción involucra la formación de un complejo de tipo electro donador-aceptor (EDA).

Metodología

Se realizó la síntesis de anilinoftoquinonas, a partir de 5-hidroxi-1,4-naftoquinona y anilinas con diferentes sustituyentes. Llevando a cabo la reacción en proporción 1:1 de juglona con respecto a las anilinas. Todos los reactivos se adquirieron de Sigma Aldrich México con una pureza arriba de 97%.

Se siguió el avance de las reacciones por cromatografía de capa fina, analizando las mezclas de reacción en placas silica gel utilizando una mezcla de hexanos 80% y acetato de etilo 20% como solvente, los resultados se presentan en la tabla 1. Al término de la reacción, el producto se lavó con agua fría y se secó.

Tabla 1. Condiciones de reacción para la equivalencia 1:1

Anilinas	Temperatura	Tiempo de reacción	Rendimiento
R= 4-CH ₃	19	2.5	61
R=H	30	3.0	65
R= 4-OCH ₃	19	2.5	73
R= 4-	30	2.5	72
R=NO ₂	19	-	NR

NR=no reacciona.

Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de disolvente, con agitación y a temperatura ambiente para los reactivos *p*-metilanilina, *p*-nitroanilina y *p*-metoxianilina. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la reacción con anilina y *p*-etoxianilina fue necesario calentar ligeramente (30°C). Además, en estas últimas se usaron de 2 a 4 mL de agua para facilitar el área de contacto de los reactivos, ya que la mezcla de reacción es de consistencia muy espesa.

Resultados y discusión

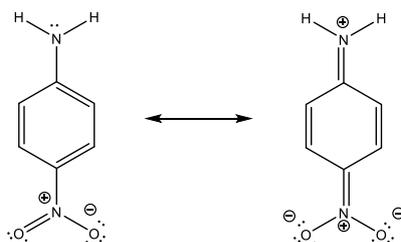
La caracterización de los productos se realizó con espectrofotómetro de IR con Transformada de Fourier, modelo NiCOLET iS10 con aditamento para sólidos ATR. También se caracterizaron por RMN de ¹H en un espectrofotómetro Mercury marca Varian de 400 MHz. Como ejemplo, se presenta la caracterización completa del derivado que contiene el grupo fenilamino.

2-(fenilamino)-5-hidroxi-naftaleno-1,4-diona.

IR (cm⁻¹): 3278 de alargamiento N-H, 3052 de alargamiento C=C-H aromático, 1632 de alargamiento C=O, 1578 de alargamiento C=C aromático, 1514 de flexión en el plano de N-H, 1274 de alargamiento C-N, 731 y 693 flexiones fuera del plano de C=C-H.

RMN de ¹H (400 MHz, DMSO deuterado): δ(ppm), 11.53 (s, 1H, OH); 9.28 (s, 1H, N-H); 7.72 (t, 1H); 7.44 (m, 3H); 7.37 (d, 2H), 7.23 (m, 2H); 6.02 (s, 1H).

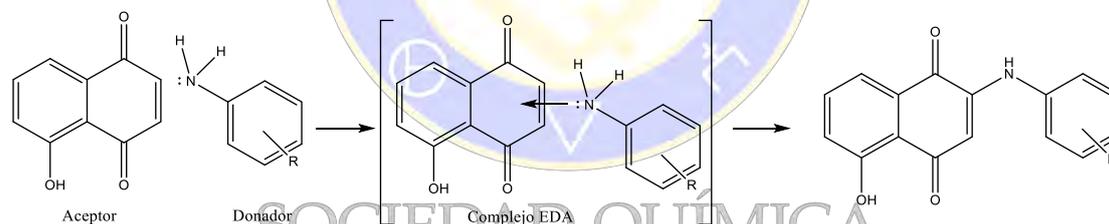
Cuando la reacción se llevó a cabo con un el grupo NO₂ la reacción no procede, esto se debe a que los electrones de la amina no están disponibles para realizar el ataque nucleofílico. Esto es debido a que los electrones de la amina entran en resonancia con el anillo aromático produciendo una carga positiva en el grupo amino (esquema 2).

Esquema 2. Estructuras de resonancia p-nitroanilina

Cuando se llevó a cabo la reacción de juglona con las anilinas con grupos electrodonadores se obtuvieron los productos de la adición 1,4 de Michael. Los tiempos de reacción son cortos en todos los casos, la reacción procede en menos de tres horas obteniéndose rendimientos de buenos a moderados (tabla 1).

Al realizar la reacción con grupos electrodonadores se obtiene la formación de un solo producto, la reacción se facilita debido a que estos grupos aumentan la densidad electrónica del anillo aromático de la anilina haciéndolo un nucleófilo más fuerte.

Estudios previos ^{4,6} han demostrado que este tipo de reacciones permiten que se lleve a cabo un mecanismo de reacción que implica la formación de un complejo. Se ha visto que en reacciones sólido-sólido y con sonoquímica se generan moléculas dispersas (anilina y NQ) que interactúan y producen la formación de un complejo EDA donante-aceptor de electrones permitiendo así que tenga lugar una ruta mecanística de baja energía con la formación de un solo producto, no alcanzando la energía necesaria para la formación de productos secundarios. En el esquema 3 se muestra la formación del complejo EDA entre la juglona y las diferentes anilinas.

Esquema 3. Formación del complejo EDA.

Conclusiones

Se presenta la síntesis de varios derivados de juglona por medio de una reacción sólido-sólido. La formación de un complejo EDA ocasiona que la reacción sea regioselectiva ya que favorece la formación de un solo producto con una estructura muy similar al complejo EDA. Por lo tanto, este mecanismo es una ruta de baja energía. Se presenta un método limpio, rápido y simple para la preparación de anilino-juglonas, esta metodología no está reportada en la literatura. Este procedimiento presenta la ventaja de que es más amigable al medio ambiente porque no se utilizan solventes orgánicos ni catalizadores metálicos.

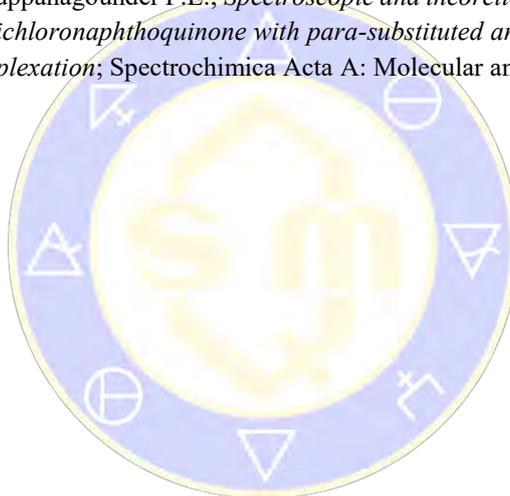
En general, se observó una disminución en los tiempos de reacción al utilizar anilinas con grupos electrodonadores. También se puede observar un incremento en los rendimientos al ser mayor el efecto electrodonador del sustituyente observándose el siguiente orden $\text{MeO} > \text{EtO} > \text{Me}$. Cuando la anilina tiene un sustituyente fuertemente electrotractor como el grupo NO_2 la reacción no procede.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue financiado por CONACYT (proyecto 155678).

Referencias

9. Cardenas, A.; Leyva, E.; Loredo S.E.; Carranza, V. *Síntesis de derivados de 2-anilo-3-cloro-1,4-naftoquinona promovida por microondas y ultrasonido*; *Afinidad*, **2017**, 580, 302-303.
10. Weying, Y.; Chenlong, L.; *Regioselctive one-pot C-N coupling of substituted naphthoquinones: selective intramolecular ring fusion of sulfonamides*. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 459-464.
11. López, L.; Leyva, E.; García, R.; *Las naftoquinonas: más que pigmentos naturales*; *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, **2011**, 42, 6-17.
12. Cardenas, A.; Leyva, E.; Loredo S.E.; Méndez, F.; Martínez, A. *Ultrasound-assisted reaction of 1,4-Naphthoquinone with anilines through an EDA complex. A green chemistry reaction*; *Molecular Diversity*, **2018**, 22, 281-290.
13. Inbaraj, J.J.; Chignell, C. F. *Cytotoxic action of juglone and plumbagin: a mechanistic study using HaCaT keratinocytes*. *Chemical Research in Toxicology*, **2004**, 17, 55-62.
14. Satheshkumar A.; Kuppanagounder P.E.; *Spectroscopic and theoretical studies on the nucleophilic substitution of 2,3-dichloronaphthoquinone with para-substituted anilines in solid state via initial charge transfer complexation*; *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecuar Spectroscopy*, **2012**, 98, 378-383.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de Isoindolinonas mediante un proceso radicalario a partir de aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos.

Fabiola Valencia Villegas¹; Andrés Borja Miranda¹; Luis Ángel Polindara García*¹

¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México. Email: fabi120595@gmail.com

Resumen:

Se desarrolló una nueva metodología para la síntesis de Isoindolinonas vía radicales libres. La metodología contempla la síntesis de aductos de Ugi 4CR y una posterior ciclación radicalaria intramolecular, empleando como iniciador radicalario el persulfato de amonio y el radical persistente TEMPO como oxidante. Así mismo, se desarrolló un proceso de ciclación-descarboxilación “one-pot” para obtener una isoindolinona con un sólo sustituyente en la posición 3 en buenos rendimientos.

Introducción.



Figura 1. Ejemplos de isoindolinonas con actividad biológica. y/o presentes en productos naturales.

Los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno como el índol, la piridina, el pirrol, la isoindolinona, entre otros, se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza. La síntesis de estos compuestos ha generado gran interés tanto en la industria como en la academia debido a sus propiedades biológicas y farmacéuticas¹. Por ejemplo, la unidad central de las Isoindolinonas se encuentra presente en diversos productos naturales y fármacos, siendo de alta importancia por sus propiedades biológicas (Figura 1).^{2,3}

La Lennoxamina es un alcaloide de tipo isoindolobenzazepínico, aislado de la planta *Berberis darwinni*. La zopiclona es un fármaco que se utiliza para trastornos de sueño (sedante). Estos son algunos ejemplos de moléculas de importancia que contienen la unidad central de las Isoindolinonas. Generalmente las Isoindolinonas 3-sustituidas se preparan por adición nucleofílica de reactivos metálicos a isoindolina-1,3-dionas, la ciclación de aril litios *ortho*-sustituidos con iminas o la metalación inducida por bases fuertes seguida de la funcionalización de la posición 3 en la isoindolinona.^{2,4,5}

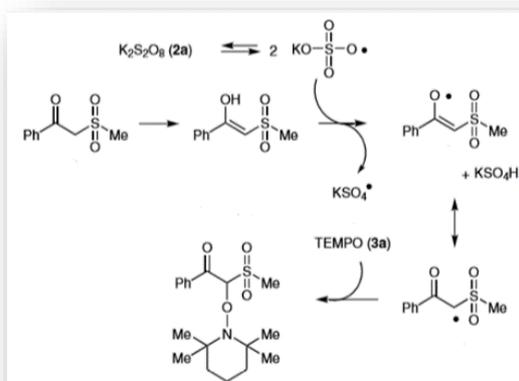


Figura 2. Formación de un radical en la posición peptídica de un compuesto 1,3 dicarbonílico utilizando persulfato de potasio como iniciador de radicales.

El concepto de “síntesis ideal” enmarca la posibilidad de obtener un producto definido en buen rendimiento empleando la menor cantidad de pasos posibles.⁶ Los pasos para llevar a cabo una síntesis dependen de la complejidad molecular producida en cada operación, esto es dependiente a los enlaces que se forman en cada paso. Por lo tanto, diseñar reacciones que en una sola operación puedan alcanzar la formación de múltiples enlaces se ha convertido en uno de los mayores retos en la química orgánica. En conexión, Ivar Ugi reportó que los isonitrilos pueden reaccionar con una amina, un aldehído y un ácido carboxílico en un proceso de 4 componentes, para dar un solo producto de condensación. El metanol es el disolvente más común para esta

reacción, sin embargo, se pueden utilizar otros como el trifluoroetanol y acetato de etilo. La reacción de multicomponentes de Ugi (U-4MCR) es un método conocido para generar compuestos de tipo peptídico. Por la gran diversidad de productos que se pueden obtener por medio de esta reacción hacen de esta transformación es una importante herramienta en la química combinatoria.⁷

De otra parte, durante la última década, se ha logrado un gran progreso en el uso de las alcoxiaminas (Ej. TEMPO) como radicales oxidativos de compuestos como: aldehídos, cetonas y compuestos 1,3-dicarbonílicos (β -cetoésteres y β -dicetonas). Generalmente, estas reacciones son inducidas por conjugación directa mediada por un oxidante y acoplamiento cruzado de intermediarios de enamina promovidos por un organocatalizador, por la alquilación de intermediarios de enolato promovida por una base o mediante una ruta fotoinducida.⁸

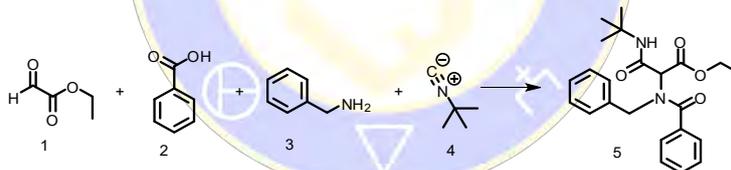
El grupo de Chang reportó la formación de un radical en la posición peptídica de un compuesto 1,3 dicarbonílico, utilizando persulfato de potasio como generador de radicales (Figura 2).⁸

En el presente trabajo, se aborda el desarrollo de un proceso sintético para la obtención de isoindolinonas a partir de un aducto de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílico, empleando un proceso de ciclación radicalaria intermolecular libre de metales y mediado por persulfato de amonio.

Resultados y Análisis de resultados.

Inicialmente, se llevó a cabo la síntesis del aducto de Ugi **5**, mediante una reacción entre glioxalato de etilo **1**, el ácido benzoico **2**, la bencilamina **3** y el *tert*-butilisonitrilo **4** (Tabla 1). Luego de un corto proceso de estandarización, se determinó que el aducto se podía obtener hasta en un 49% de rendimiento luego de calentamiento en MW durante 2 horas (50 °C) de una disolución en TFE (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de la estandarización de la reacción de Ugi.

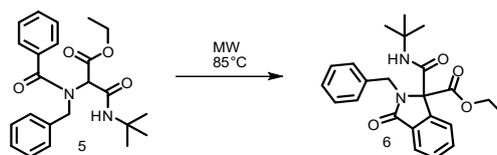


Entrada	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento 5 (%)
1	TFE	Ambiente	18	30
2*	TFE	50	2	29
3*	MeOH	50	2	37
4*	TFE	50	2	49

*Se realizaron en microondas

Posteriormente, se llevó a cabo la exploración de las condiciones para la obtención de las isoindolinonas mediante la evaluación de diversas condiciones como: tiempo de reacción, cantidad de persulfato y TEMPO, además del tipo de calentamiento y naturaleza del disolvente. Para nuestro gusto, se logró obtener la correspondiente isoindolinona en buen rendimiento (entrada 4, Tabla 2).

Tabla 2. Evaluación de oxidantes en el proceso radicalario.



Entrada	Tiempo (h)	Disolvente	Oxidante	Iniciador de radicales	Rendimiento 6 (%)
1 ^a	3	Dioxano:H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	54*
2 ^a	42	Dioxano:H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición
3 ^b	2	Dioxano:H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	39*
4 ^c	3	Dioxano:H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	56*
5 ^d	2	Dioxano:H ₂ O	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-
6 ^a	2	Dioxano:H ₂ O	CAN	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición
7 ^a	2	Dioxano:H ₂ O	Hexafluorofosfato de Ferroceno	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición
8 ^a	2	Dioxano:H ₂ O	AgNO ₃	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-
9 ^a	2	CH ₃ CN: H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición*
10 ^c	3	CH ₃ CN: H ₂ O	TEMPO	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición*
11 ^b	3	Dioxano:H ₂ O	DDQ	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Descomposición

En todas las reacciones la mezcla de disolvente fue 1:1 a una concentración 0.06M

^aSe realizó con 2 equiv. Del oxidante

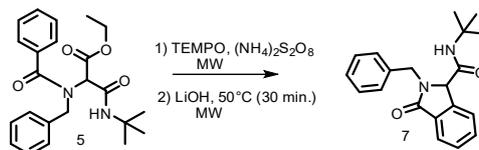
^bSe realizó con 1 equiv. Del oxidante

^cSe realizó con 3 equiv. Del oxidante

^dSe usó K₂CO₃, 1 equiv.

Debido a que el proceso de adición radicalaria a sistemas aromáticos necesita de la presencia de un oxidante para ayudar al proceso de aromatización, se prosiguió a evaluar diversos oxidantes como el CAN (entrada 6), la sal de Ferroceno (entrada 7), el DDQ (entrada 11) y el nitrato de plata (entrada 8). Desafortunadamente, ninguno de estos oxidantes funcionó como se esperaba, sin embargo, mediante estos experimentos se determinó que el radical transiente se sobre-oxidaba y formaba un ion N-aciliminio con relativa facilidad, lo que provocaba la ruptura del aducto de Ugi mediante hidrólisis. El producto de descomposición formado tenía el mismo R.f. del producto deseado, lo cual complicó el proceso de aislamiento de la isoindolinona. Debido a esto y para poder purificar la isoindolinona, se implementó un proceso de descarboxilación en medio básico. A pesar de la descomposición del producto las mejores condiciones encontradas para la ciclación vía radicalaria iniciada con persulfato de amonio, fueron 3 horas en microondas, usando una mezcla de disolventes dioxano: H₂O 1:1, obteniéndose un rendimiento aproximado del 54% (Tabla 3).

Tabla 3. Optimización de la reacción de ciclación-descarboxilación para la síntesis de isoindolinonas.



Entrada	Equiv. Tiempo	Equiv. Persulfato	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Proporción de disolventes		Rendimiento 7 (%)
					Dioxano (mL)	H ₂ O (mL)	
1 ^a	2	0.5	75	3	1	1	57
2 ^a	2	0.8	85	3	1	1	50
3 ^a	2	0.5	85	3	1	1	56
4 ^a	2	0.8	95	1	1	1	43
5 ^a	2	0.5	75	3	1.5	0.5	29
6 ^a	2	0.5	75	3	0.5	1.5	31
7 ^b	2	0.5	75	3	0.52	0.52	43
8 ^c	2	0.5	75	3	0.25	0.25	36
9 ^a	2	0.5	65	3	1	1	49
10 ^a	2	0.5	75	2	1	1	48

^aMezcla de disolventes 0.06M

^bMezcla de disolventes 0.12M

^cMezcla de disolventes 0.2M

Para la descarboxilación se añadió a la mezcla de reacción 0.7 mL de una disolución de LiOH 4M.

Se prosiguió a evaluar la descarboxilación del producto ciclado utilizando una disolución de LiOH 4M. Al evaluar la cantidad de disolvente, se encontró que si la reacción se encuentra más concentrada (entradas 7, 8 y 9) el rendimiento disminuía. Al realizar la reacción a 0.12M el rendimiento disminuyó a un 43% y al hacerla a una concentración 2M disminuyó a 36%. Debido a esto, se cree que si el radical se encuentra más diluido en el medio de reacción, es más estable y puede llegar a reaccionar efectivamente con el anillo aromático. Una vez que se descubrió que la concentración óptima era 0.06M, se prosiguió a evaluar la proporción de los disolventes (entrada 5 y 6), en la cual se observó que la proporción óptima de los disolventes fue de 1:1. Finalmente se evaluó el efecto de la temperatura en la reacción y se encontró que las condiciones óptimas (entrada 1) para la ciclación son 3 horas a 75°C (57%).

Finalmente se han realizado diversos ejemplos variando la amina, el ácido carboxílico y el isonitrilo y se han obtenido una diversa gama de Isoindolinonas 3-sustituidas de manera eficiente.

Materiales y Métodos.

Síntesis del aducto de Ugi.

A una disolución de la amina (1.0 equiv.) y el catalizador InCl_3 en trifluoroetanol (0.3M), se le agregó el aldehído (1.0 equiv.) ácido carboxílico (1.0 equiv) y el isonitrilo (1.0 equiv.). La mezcla se calentó en un vial a 50°C en un tubo de microondas (100 W) por 2 horas. El crudo de reacción se llevó a temperatura ambiente y se concentró a presión reducida. El residuo se purificó por una columna cromatográfica.

Síntesis de la Isoindolinona.

Una disolución del aducto de Ugi (1 equiv.), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.5 equiv.) y TEMPO (2 equiv.) en dioxano y agua (1:1) v/v (0.06M), se calentó en microondas a 75°C por 3 horas. Posteriormente, se añadió al vial 0.7 mL de una disolución de LiOH 4M y se calentó la mezcla resultante 30 minutos a 50°C en microondas. El crudo de reacción se diluyó con agua (1 mL) y se realizaron extracciones (5 x 1mL) con EtOAc. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó. El crudo se purificó en una columna cromatográfica.

Conclusiones.

Se obtuvieron diversos aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos con rendimientos aceptables. De igual forma se obtuvo satisfactoriamente un nuevo método de síntesis para la síntesis de isoindolinonas 3-sustituidas en rendimientos aceptables. Lo anterior, puede explicarse por la sobreoxidación del radical formado, generando el catión correspondiente y fragmentando la molécula luego de hidrólisis. Es necesario realizar más estudios para poder evitar la fragmentación de la molécula y con esto obtener un mayor rendimiento. Se han obtenido diversas Isoindolinonas (20 ejemplos, rend.10 -77%) variando la amina, el isonitrilo y el ácido carboxílico.

Referencias.

- (1) Li, Z.; Li, C. J. CuBr-Catalyzed Direct Indolation of Tetrahydroisoquinolines via Cross-Dehydrogenative Coupling between sp^3 C-H and sp^2 C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (19), 6968–6969.
- (2) Wang, H.; Liu, Y.; Li, M.; Huang, H.; Xu, H. M.; Hong, R. J.; Shen, H. Multifunctional TiO_2 nanowires-Modified Nanoparticles Bilayer Film for 3D Dye-Sensitized Solar Cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **2010**, *4* (8), 1166–1169.
- (3) López-Valdez, G.; Olguín-Urbe, S.; Millán-Ortiz, A.; Gamez-Montaña, R.; Miranda, L. D. Convenient Access to Isoindolinones via Carbamoyl Radical Cyclization. Synthesis of Cichorine and 4-Hydroxyisoindolin-1-One Natural Products. *Tetrahedron* **2011**, *67* (14), 2693–2701.
- (4) Chen, W.; Jin, L.; Zhu, Y.; Cao, X.; Zheng, L.; Mo, W. Palladium-Catalyzed Intramolecular Cyclization of 2-Iodobenzamides: An Efficient Synthesis of 3-Acyl Isoindolin-1-Ones and 3-Hydroxy-3-Acyliso-Indolin-1-Ones. *Synlett* **2013**, *24* (14), 1856–1860.
- (5) Zhang, L.; Kim, J. B.; Jang, D. O. Lewis Acid-Catalyzed Cascade Radical Addition/cyclization for the Synthesis of 3-Substituted Isoindolin-1-One Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55* (16), 2654–2658.
- (6) Dömling, A.; Ugi, I. Multicomponent Reactions with Isocyanides. *Angew. Chemie* **2000**, *39* (18), 3168–3210.
- (7) Nair, V. *Multicomponent Reactions. Edited by Jieping Zhu and Hugues Bienyamé.*; 2005; Vol. 44.
- (8) Chan, C.-K.; Chang, M.-Y. Potassium Persulfate Mediated Conjugation of β -Ketosulfones with TEMPO. *Synlett* **2016**, *27* (20), 2858–2862.

Síntesis de 3-pirrolinas a partir de aductos de Ugi y su aplicación en la obtención de 3,4-dihidroxipirrolidinas.

Gemma Flores Constante¹, Anahí C. Sánchez Chávez¹, Luis A. Polindara García^{1*}.

¹ Instituto de Química, Laboratorio 2-3, Departamento de Síntesis Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., México. Email: gk.fcons.93@hotmail.com

Las dihidroxipirrolidinas son sistemas heterociclos de importancia presentes en diversos productos naturales, así como en fármacos de importancia biológica. En el presente trabajo se reporta el desarrollo de una nueva metodología sintética para la construcción de 3,4-dihidroxipirrolidinas 1,2-disustituidas a partir de aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos. Este protocolo incluye un proceso de ciclo-isomerización de tipo 5-*endo*-dig hasta las pirrolinas, seguido de una dihidroxilación por medio de la reacción Upjohn hasta los dihidroxilados correspondientes. Adicionalmente, se logró identificar en el proceso de hidroxilación de las pirrolinas, la presencia de un proceso aldo-retroaldo dado por la presencia de un sistema α,α -dicarbonil- β -hidroxilo.

Actualmente, gran parte de los medicamentos comercialmente disponibles presentan en su estructura núcleos heterocíclicos que poseen átomos de nitrógeno, generando un creciente interés por el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas que permitan la obtención de dichos núcleos de manera sencilla y eficiente⁽¹⁾.

Las dihidroxipirrolidinas es una especie formada por un anillo de cinco miembros con base de nitrógeno que se cataloga como un derivado de imino-azúcares, los cuales presentan importantes propiedades biológicas como inhibidores de las glicosidasas, esto debido a su analogía estructural con los azúcares naturales.^(2, 3) Los imino-azúcares han sido evaluados como agentes quimioterapéuticos claves para una variedad de enfermedades, tales como la diabetes tipo II, cáncer, infecciones virales y bacterianas, entre otras.^(4, 5)

Cabe mencionar que el interés en el estudio de los imino-azúcares surgió a partir de las importantes propiedades biológicas⁽⁶⁾ presentadas por el metabolito secundario, el DMDP (1) que fue aislado de leguminosas, el cual resultó ser un inhibidor selectivo para la glicosidasa.⁽⁷⁾ La identificación de diversas moléculas dihidroxilada con similares actividades, provocó el crecimiento en el estudio de esta área (Figura 1).⁽⁸⁾ Otra molécula es la DHP (2) aislada del mejillón marino *Mytilus edulis* (Mefp1).⁽⁹⁾ De igual manera, las dihidroxipirrolidinas 3 y 4 se identificaron como inhibidores de la glicosiltransferasa, enzima participe en la enfermedad de Gaucher (IC₅₀ de 117 y 140 μ M, respectivamente).⁽¹⁰⁾

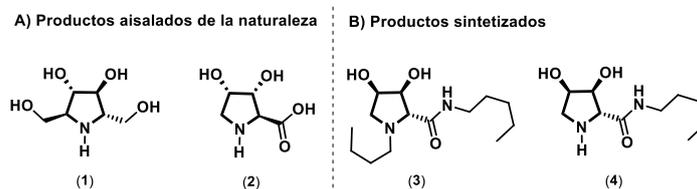


Figura 1. (A) Dihidroxipirrolidinas aisladas de productos naturales con actividad biológica (1, 2). (B) Compuestos obtenidos por síntesis con importante actividad contra la enfermedad de Gaucher (3, 4).

Por lo anterior, diseñar una nueva ruta de síntesis para este tipo de imino-azúcares se hace de vital importancia para la síntesis orgánica. De los métodos conocidos para su obtención se destacan: 1) la apertura de epóxidos usando enzimas,^(11, 12) 2) A partir del producto de reacción de Paal-Knorr,^(13, 14) 3) A partir de un derivado de glucosa llamado glucoronolactona^(15, 16) y 4) A partir de azúcares^(17, 18) Actualmente, la síntesis de compuestos cuya bioactividad está bien establecida se realiza de manera

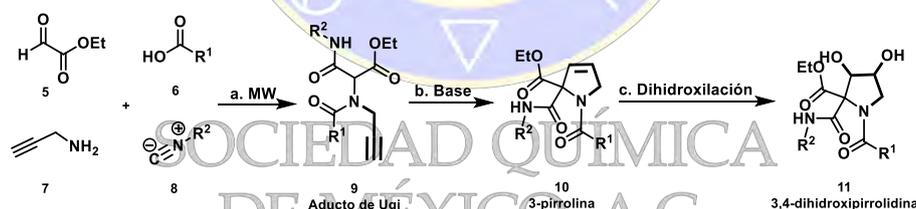
estereoselectiva usando catalizadores organometálicos^(19, 20) o mediante procesos de oxidación estereoselectivas con OsO₄ con NMO.^(21, 22)

De los métodos mencionados anteriormente, casi todas las reacciones emplean un intermediario crucial para las 3,4-dihidroxipirrolidinas el cual es la **3-pirrolina**.

Los compuestos que poseen el núcleo de 3-pirrolina en su estructura^(23, 24) también poseen actividades biológicas importantes. Como marcador biológico por su acoplamiento con proteínas,⁽²⁵⁾ para el tratamiento de dolor visceral causado por la infección de VIH-1,⁽²⁶⁾ como plataforma para modificación en el ADN,⁽²⁷⁾ para tratar problemas de coagulación,⁽²⁸⁾ entre otros. De igual manera, existen diversos métodos para la síntesis de este tipo de núcleos que son altamente usados como andamios para la obtención de importantes precursores para moléculas más complejas que presentan heterociclos con nitrógeno en su estructura.⁽²⁹⁾ Las reacciones reportadas en la literatura versan en el uso de carbenoides de tipo alquildénicos,^(30, 31) también reacciones que requieren el uso de catalizadores metálicos (Ru^(32, 33, 34), Pd^(35, 36), Ag^(37, 38), Au⁽³⁹⁾, Cu^(40, 41)), o reacciones libres de metales.⁽⁴²⁾ No se encontró ninguna metodología reportada hasta la fecha que emplee una reacción de multicomponentes.

El empleo de reacciones de multicomponentes (RMC) provee una forma sencilla, eficiente y económica⁽⁴³⁾ para la síntesis de dichos núcleos, el cual que evita la utilización de materias primas complejas o que presenten poca estabilidad química, así como el uso de catalizadores metálicos que incrementan el valor económico del proceso. La versatilidad de las reacciones de multicomponentes radica en combinar tres o más reactivos que se acoplan para generar una molécula que incorpora porciones sustanciales de cada reactante.

Existen diferentes RMC,⁽⁴⁴⁾ pero nos centraremos en la reacción de Ugi^(45, 46) debido a que esta emplea cuatro diferentes componentes dando como resultado un aducto que tiene una característica particular, que es tener en su estructura un enlace peptídico. A continuación, se abordará los resultados obtenidos en torno a la síntesis de dihidroxipirrolidinas del tipo **11** a partir de una ciclación *5-endo-dig* de aductos de Ugi **9** (Esquema 1).



Esquema 1. Esquema general de la secuencia de reacciones a realizar.

Discusión de resultados

Inicialmente, el aducto de Ugi modelo **9a** fue sintetizado a partir de la reacción entre 1.0 equivalentes de ácido benzoico **6a**, glioxalato de etilo **5** (50% en tolueno) y *ter*-butil isonitrilo **8a** con 1.2 equivalentes de propargilamina **7**, usando 2.0% mol de tricloruro de indio en 2,2,2-trifluoroetanol [0.3 M] bajo calentamiento por microondas a 70 °C por dos horas. Después, se sintetizó una pequeña biblioteca de diversos aductos de Ugi variando el ácido carboxílico y el isonitrilo.

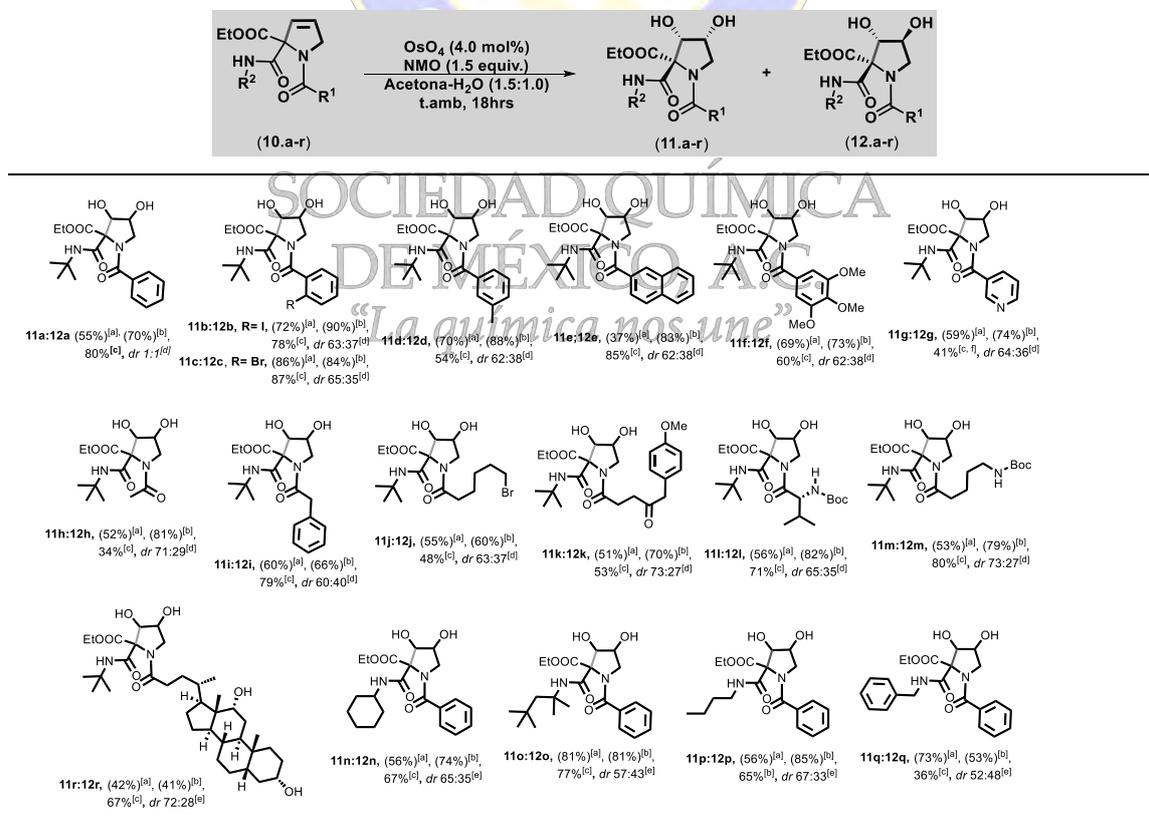
Posteriormente se realizó la optimización para la ciclación intramolecular de los aductos Ugi (Tabla 1).

Tabla 1. Ciclación de aductos de Ugi, para la obtención de 3-pirrolina.

Exp.	Disolvente [0.3 M]	Base / Eq	Técnica	T. (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento 10 (%)	
1	THF	<i>t</i> -BuOK	1.5	agitación	25	26	0.0
2	CH ₃ CN	CsF	1.5	agitación	25	46	40.6
3	CH ₃ CH ₂ OH	KOH	1.5	agitación	25	3	38.7
4	DMF	Cs ₂ CO ₃	1.2	agitación	25	35	76.0
5	THF	Cs ₂ CO ₃	2.0	MW	50	1	70.3

De las pruebas realizadas, las condiciones reportadas en el **experimento 5** ofrecieron el mejor rendimiento con la ventaja de no tener que hacer un tratamiento adicional para aislar el producto final, como es el caso del **experimento 4**. La reacción se llevó a cabo usando 2.0 equivalentes de carbonato de cesio en THF [0.3 M] a 50 °C por 1 hr bajo calentamiento en microondas (MW).

Posteriormente, se evaluó la dihidroxilación de Upjohn, empleando 4% mol de la disolución de OsO₄ [0.3 M] con 1.5 equivalentes de NMO, en una mezcla de acetona-agua (1.5:1.0; [0.3 M]) por 18 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se sintetizó una biblioteca de dihidroxipirrolidinas a partir de las 3-pirrolinas (Tabla 2).

Tabla 2. Biblioteca de dihidroxipirrolidinas.


[^a]Rendimiento de los aductos de Ugi. [^b]Rendimiento del producto de la cicloisomerización. [^c]Rendimiento de la aislación de la mezcla diastereomérica del producto. [^d]Proporción diastereomérica obtenida a partir de la integración de las señales (singulete) del *t*-butil en RMN ¹H en el crudo de la reacción. [³] Proporción diastereomérica obtenida a partir de la integración de las señales (CH₃ singulete) del etil éster en RMN ¹H en el crudo de la reacción. [^f]Realizado con 8 mol% de OsO₄ por 48 hrs.

Algunos productos se lograron conseguir cristales únicos a los que se les realizó análisis de difracción de rayos X, con los que se pudo determinar de manera inequívoca la mezcla diastereomérica de los compuestos en forma *cis* (**11 a-r**) que son los compuestos principales y los inesperados isómeros *trans* (**12 a-r**), que son los de menor proporción (Figura 1).

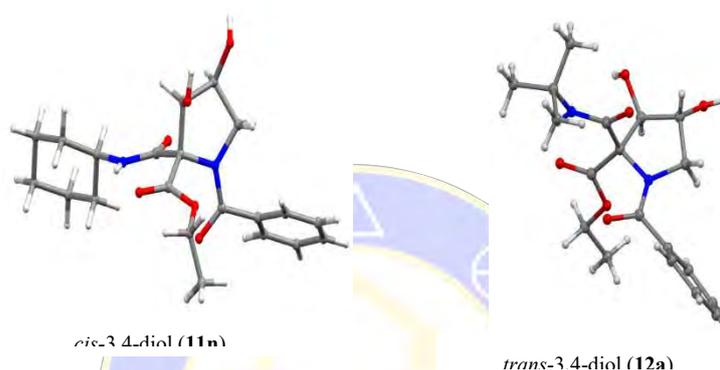
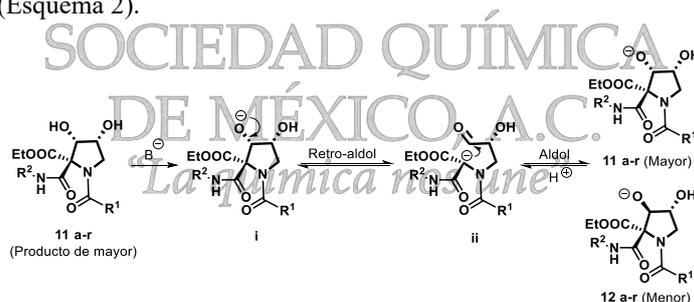


Figura 1. Estructuras de rayos-X del *cis*-3,4-diol **11n** y del *trans*-3,4-diol **12a**.

Esta epimerización inesperada se puede explicar a través de una reacción retroaldol-aldol impulsada por la presencia en el anillo de la pirrolidina un el sistema α,α -dicarbonilo- β -hidroxilo. Inicialmente, se propone la formación del alcóxido **i** después de la interacción del 3-OH con la *N*-óxido de *N*-metilmorfolina (base débil) generada en el proceso de dihidroxilación. Posteriormente, la especie aniónica altamente estabilizada **ii** (1,3-dicarbonilo) impulsa la viabilidad del proceso de apertura del anillo, favoreciendo a su vez la formación de *cis*-isómero como componente principal en el equilibrio *cis-trans*, tal vez debido a factores estereoelectrónicos (Esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo plausible del proceso de retroaldol-aldol en el anillo de las pirrolidinas.

Conclusiones

Se logró desarrollar un novedoso método sintético para la obtención de 3,4-dihidroxipirrolidinas 1,2-disustituidas a partir de la dihidroxilación de 3-pirrolinas, las cuales fueron obtenidas de aductos de Ugi de tipo 1,3-dicarbonílicos. Este proceso transcurre vía una ciclación intramolecular 5-*endo*-dig usando carbonato de cesio con THF. De manera interesante, se identificó la presencia de dos tipos de estereoisómeros *cis* (**11 a-r**) y *trans*-dioles (**12 a-r**) en el proceso de dihidroxilación, generados a partir de un proceso retroaldol-aldol.

Bibliografía

- (1) Scalacci, N.; Black, G. W.; Mattedi, G.; Brown, N. L.; Turner, N. J.; Castagnolo, D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1295–1300.
- (2) Fleet, G. W. J.; Nicholas, S. J.; Smith, P. W.; Evans, S. V; Fellows, L. E.; Nash, R. J. *Tetrahedron Asymmetry* **1985**, *26*, 3127–3130.
- (3) Carreiro, E. P.; Louro, P.; Adriano, G.; Guedes, R. A.; Vannuchi, N.; Costa, A. R.; Antunes, C. M. M.; Guedes, R. C.; Burke, A. J. *Bioorg. Chem.* **2014**, *54*, 81–88.
- (4) Kraehenbuehl, K.; Picasso, S.; Vogel, P. *Bimrganic Med. Chem. Lett.* **1997**, *7*, 893–896.
- (5) Cardona, F.; Goti, A.; Picasso, S.; Vogel, P.; Brandi, A. *J. Carbohydr. Chem.* **2000**, *19*, 585–601.
- (6) Asari, A. A.; Vankar, Y. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9383–9395.
- (7) El-Ashry, E. S. H.; El Nemr, A. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 2265–2290.
- (8) Kumar, V.; Ramesh, N. G. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1877–1885.
- (9) Weir, C. A.; Taylor, C. M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1554–1558.
- (10) Chapman, T. M.; Davies, I. G.; Gu, B.; Block, T. M.; Scopes, D. I. C.; Hay, P. A.; Courtney, S. M.; McNeill, L. A.; Schofield, C. J.; Davis, B. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 506–507.
- (11) Rodríguez-Rodríguez, J. A.; Brieva, R.; Gotor, V. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6789–6796.
- (12) Xu, Y.; Li, A.; Jia, X.; Li, Z. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2452–2458.
- (13) Rejman, D.; Kocalka, P.; Budesinsky, M.; Pohl, R.; Rosenberg, I. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1243–1253.
- (14) Fricke, Y.; Kopp, N.; Wunsch, B. *Synth. Pap.* **2010**, *5*, 0791–0796.
- (15) Ayers, B. J.; Ngo, N.; Jenkinson, S. F.; Martínez, R. F.; Shimada, Y.; Adachi, I.; Weymouth-Wilson, A. C.; Kato, A.; Fleet, G. W. J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7777–7792.
- (16) Ayers, B. J.; Glawar, A. F. G.; Mart, R. F.; Ngo, N.; Liu, Z.; Fleet, G. W. J.; Butters, T. D.; Nash, R. J.; Yu, C.; Wormald, M. R.; Nakagawa, S.; Adachi, I.; Kato, A.; Jenkinson, S. F. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3398–3409.
- (17) Dhand, V.; Draper, J. A.; Moore, J.; Britton, R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1914–1917.
- (18) Ritthiwigrom, T.; Pyne, S. G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2769–2771.
- (19) Yu, C.; Huang, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3021–3024.
- (20) López-Pérez, A.; Adrio, J.; Carretero, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10084–10085.
- (21) Donohoe, T. J.; Headley, C. E.; Cousins, R. P. C.; Cowley, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 999–1002.
- (22) Yamaguchi, M.; Itagaki, D.; Ueda, H.; Tokuyama, H. *J. Antibiot. (Tokyo)*. **2016**, *69*, 253–258.
- (23) Stohlmeyer, M. M.; Tanaka, H.; Wandless, T. J. *J. American Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6100–6101.
- (24) Mackay, M. F.; Donkelaar, A. Van; Culvenore, C. C. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1219–1221.
- (25) Goncalves, S.; Oliveira, M. D. S.; Alonso, A. *Biophyscal Chem.* **2005**, *116*, 23–31.
- (26) Mou, Q. Y.; Chen, J.; Zhu, Y. C.; Zhou, D. H.; Chi, Z. Q.; Long, Y. Q. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2287–2290.

- (27) Lu, X.; Fan, L.; Phelps, C. B.; Davie, C. P.; Donahue, C. P. *Bioconjug. Chem.* **2017**, *28*, 1625–1629.
- (28) Lange, U. E. W.; Zechel, C. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1571–1573.
- (29) Desmarchelier, A.; Coeffard, V.; Moreau, X.; Greck, C. *Chem. A Eur. J.* **2012**, *18*, 13222–13225.
- (30) Green, M. P.; Prodger, J. C.; Hayes, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6609–6611.
- (31) Rajesh, T.; Azeez, S. A.; Naresh, E.; Madhusudhan, G.; Mukkanti, K. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 638–640.
- (32) Kuhn, K. M.; Champagne, T. M.; Hong, S. H.; Wei, W.; Nickel, A.; Lee, C. W.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H.; Pederson, R. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 984–987.
- (33) Matsuo, T.; Yoshida, T.; Fujii, A.; Kawahara, K.; Hirota, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 5313–5319.
- (34) Binder, J. B.; Blank, J. J.; Raines, R. T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4885–4888.
- (35) Reddy, C. B.; Bharti, R.; Kumar, S.; Das, P. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 71117–71121.
- (36) Wu, P.; Liu, H.; Tong, X. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4673–4675.
- (37) Sai, M.; Matsubara, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4676–4679.
- (38) Zhou, X.; Huang, C.; Zeng, Y.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1084–1087.
- (39) Zhang, D.-H.; Yao, L.-F.; Wei, Y.; Shi, M. *Angew. Commun.* **2011**, *50*, 2583–2587.
- (40) Brichacek, M.; Villalobos, M. N.; Plichta, A.; Njardarson, J. T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1110–1113.
- (41) Zheng, C.; Wang, Y.; Fan, R. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 916–919.
- (42) Chen, J.; Li, J.; Wang, J.; Li, H.; Wang, W.; Guo, Y. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2214–2217.
- (43) Dömling, A.; Wang, W.; Wang, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083–3135.
- (44) Ugi, I.; Dömling, A.; Hrl, W.; Hrl, W. *Endeavour* **1994**, *18*, 115–122.
- (45) Dömling, A. *Recent Developments in Isocyanide Based Multicomponent Reactions in Applied Chemistry*; 2006; Vol. 106.
- (46) *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH; Zhu, J., Bienayme, H., Eds.; Weinheim, 2005.

Síntesis de cetonas α , β -insaturadas esteroideas mediante oxidaciones selectivas

Jesús Alberto Rojas Morales^{1,6}, David Antonio Mora Martínez^{1,6}, Ma. Guadalupe Hernández Linares^{2,6}, Maura Cárdenas García^{5,6}, Jesús Sandoval Ramírez^{3,6}, Alan Carrasco Carballo^{4,6}

¹Licenciatura en Biotecnología. ²Instituto de Ciencias. Laboratorio de Investigación Jardín Botánico.

³Facultad de Ciencias Químicas. ⁴Posgrado en Ciencias Químicas. ⁵Facultad de Medicina. ⁶Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C. U., Col. San Manuel, Puebla, Pue., C.P. 72570. Tel. 01(222)2 295500 ext7039

guadalupe.mghl@correo.buap.mx

Resumen

Los esteroides son una amplia familia de compuestos que presentan una gran diversidad en cuanto a actividad biológica se refiere, por lo que actualmente se tiene gran interés en buscar modificaciones estructurales para modificar potenciar/generar selectividad en su actividad biológica. Mediante oxidaciones selectivas de diosgenina y acetato de diosgenina, se obtuvieron cetonas α,β -insaturadas en los anillos A y B. Se optimizaron las condiciones de reacción para obtener mejores rendimientos; para la diosgenona y el acetato de 7-oxo-diosgenina se logró incrementar un 8% y un 25 % en su rendimiento global y se redujeron los tiempos de reacción en un 30% - 50 % con respecto a las metodologías reportadas.

Introducción

Los esteroides son compuestos orgánicos derivados del esterano también llamado anillo ciclopentanoperhidrofenantreno, el cual se compone de 17 átomos de carbono [1], comprenden una extensa variedad de compuestos naturales como el colesterol, ácidos biliares, hormonas sexuales, hormonas adrenocorticales, saponinas, entre otros [2]. Una de las características que hacen de especial interés a los esteroides es la presencia de diversos grupos funcionales. Estos "grupos funcionales", además de determinar la forma general de la molécula, también determinan sus propiedades químicas y físicas, y contribuyen a sus interacciones específicas con los componentes celulares, incluidos los receptores de hormonas y los sistemas de enzimas metabolizadoras. Además, su presencia abre la posibilidad de modificación y obtención de otros grupos o la obtención de heterocíclicos [3]

Metodología:

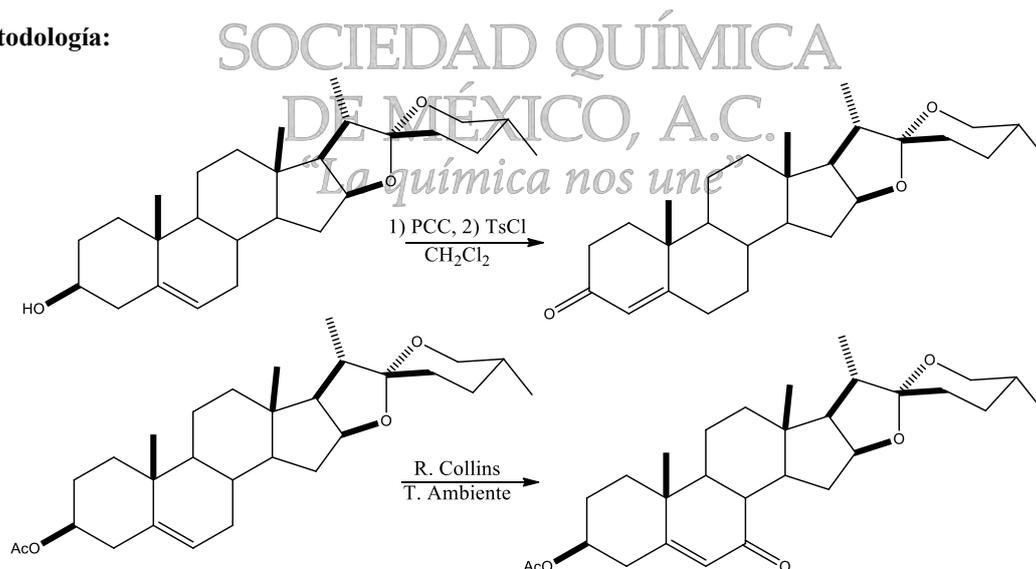


Figura 1: Ruta de reacción para la obtención de cetonas α,β -insaturadas en los anillos A y B

Discusión de Resultados

El primer paso de la ruta de síntesis fue llevar a cabo la oxidación del grupo hidroxilo de la diosgenina, posteriormente en presencia del ácido *p*-toluensulfónico, se lleva a cabo la isomerización del doble enlace para la formación del producto cetónico α , β -insaturado. En una ruta alternativa, se llevó a cabo la oxidación para obtener un grupo carbonilo en C-7; en este caso en particular, la formación del producto inicia con la acetilación del grupo hidroxilo en C-3, por lo que en medio básico se favorece la formación de nuevos enlaces en posiciones consecutivas a un doble enlace. En la tabla 1 se pueden observar los rendimientos de cada una de las reacciones realizadas, observando que al llevar a cabo la oxidación de manera parcial en el caso de la obtención de diosgenona, y en medio básico para la obtención del derivado con grupo carbonilo en C-7, son fundamentales para incrementar considerablemente el rendimiento de la reacción. Cabe destacar que cada uno de los productos fue debidamente caracterizado por RMN como se observa en las figuras 2 y 3.

Tabla 1. Rendimientos de reacción de oxidación, comparados con metodologías alternas.

Producto	Oppenauer	Collins	PCC/TsOH	Collins Modificado
Diosgenona	85	N/A	92	N/A
Acetato de 7-oxo diosgenina	N/A	58	N/A	85

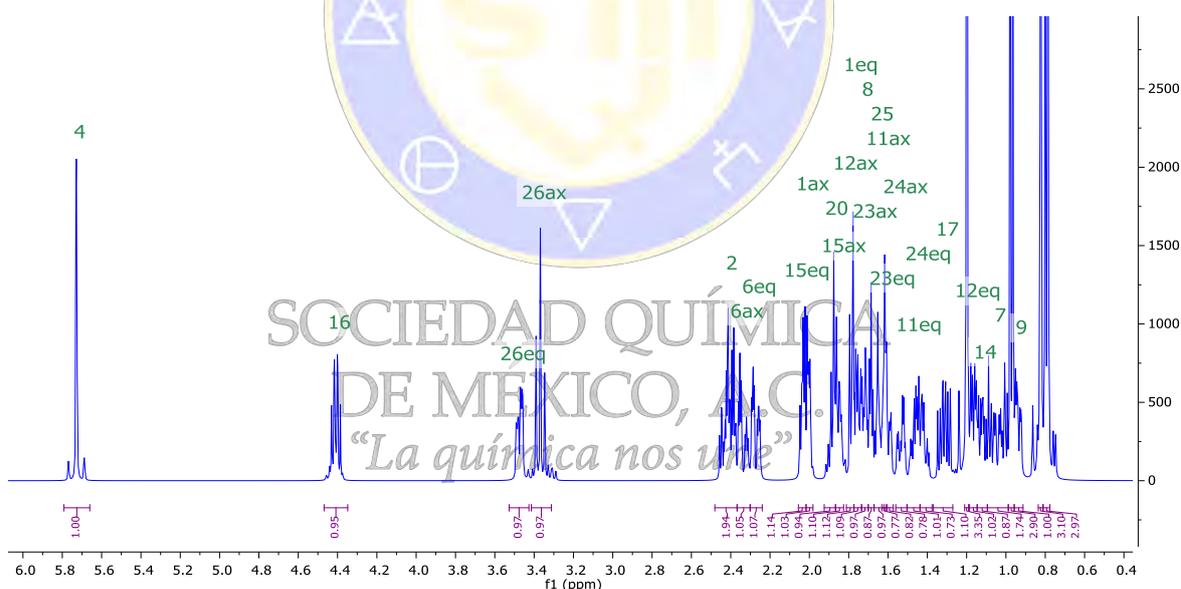


Figura 2: Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz de diosgenona

La oxidación del grupo hidroxilo en C-3 de la diosgenina se puede corroborar con la ausencia de una señal en aprox. 3.53 ppm, donde en el espectro del producto no aparece (Figura 2) y es característica en el espectro de diosgenina, esto debido a la oxidación. Se observa el efecto del doble enlace que cambia de posición en el producto, debido a la reacción de isomerización presentada; en el producto la señal vinílica de H-4 aparece como una señal simple, debido a que deja de tener protones vecinos para acoplarse, mientras que la señal correspondiente a los H-6 que se observa en 2.23 ppm, la cual integra para 2 hidrógenos, confirmando la estructura del compuesto obtenido, en el caso de la materia prima el H-6 se encuentra en 5.35 ppm con una señal doble de triple (dt) que integra para un solo hidrógeno.

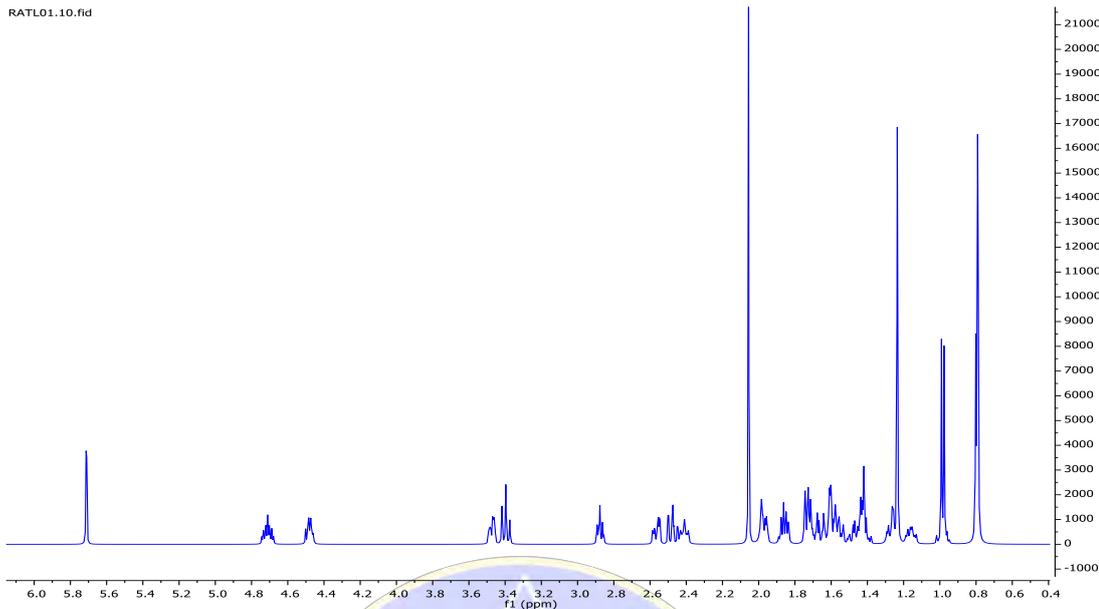


Figura 3: Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz del acetato de 5-en-7-ona de diosgenina.

En la figura 3, se puede observar el espectro de ^1H a 500 MHz, donde a 5.7 ppm se observa inequívocamente la señal simple correspondiente al protón en la posición 6, mostrando un desacoplamiento lo que confirma la presencia de la oxidación en el carbono 7 para la formación de la cetona, así como la aparición en la región de 2.0 ppm de una nueva señal correspondiente al protón base de carbonilo en 8, de manera análoga en 2.1 ppm se observa una señal correspondiente al metilo del grupo acetato.

Conclusión:

La optimización para la obtención de cetonas α,β -insaturadas analizando los tiempos de reacción, el tipo de oxidante y pH de la misma son fundamentales, en el caso de las oxidaciones parcial modificar de una reacción acida a una básica permite la optimización para la obtención de la diosgenona y el derivado cetónico en C-7, originando un incremento en un 7 % y en un 25 % respectivamente comparado con las metodologías previamente estudiadas, mostrando que el orden de reacción y las etapas en la ruta de síntesis permiten el aumento en la selectividad, así como el rendimiento de la reacción.

Bibliografía

- [1] Panico, R.; Powell, W. H.; Richer, J. C.; *A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds*. 2a Ed. Blackwell Scientific Publications. Oxford. **1993**.
- [2] Klyne, W.; *Química de los esteroides*. Compañía Editorial Continental. Barcelona. **1970**.
- [3] Makin, H. L.; Gower, D. B.; *Steroid analysis*, 2a. Ed. Springer. United Kingdom of Great Britain. **2010**.

Síntesis de un nuevo compuesto 22-oxocolestánico con posible actividad anabólica

Víctor Manuel López Portilla,¹ Hugo Zamora Torres,¹ Jesús Sandoval Ramírez,¹ Jazmín Ciciolil Hilario Martínez,¹ María Isabel Martínez García.²

¹Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales. Facultad de Ciencias Químicas, FCQ8-102D. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

²Laboratorio de Neuroquímica. Facultad de Ciencias Químicas, FCQ4-103. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. rotciv2011p@gmail.com

Resumen

Los esteroides anabólicos son usados para favorecer la síntesis proteica y el desarrollo muscular; la mayoría de éstos son de la familia androstánica, con una cetona α,β -insaturada en el anillo A y aparentados con la testosterona u otros compuestos androgénicos naturales. En el presente trabajo se describe la síntesis de un compuesto 22-oxocolestánico y la referida cetona α,β -insaturada. Se ensayaron dos metodologías, la primera consistió en efectuar la apertura del anillo espirocetálico de la diosgenina como primer paso y una posterior oxidación del hidroxilo de C-3. La segunda opción fue más exitosa: primeramente, el hidroxilo en C-3 se oxidó y posteriormente se realizó la fisión de los anillos E y F. El compuesto obtenido se caracterizó por métodos espectroscópicos y actualmente se está realizando la evaluación biológica en ratones de la cepa CD-1.

Introducción

Los esteroides son un grupo de compuestos derivados del ciclopenta[*a*]fenantreno, presentes en la casi totalidad de los organismos y cumplen con diversas funciones importantes. Un ejemplo es la testosterona (Figura 1), la cual es una hormona sexual sintetizada principalmente por las células de Leydig en los testículos y en mujeres en la corteza suprarrenal y en el cuerpo lúteo ovárico (Snyder, 2012). A esta hormona se le atribuyen propiedades anabólicas y androgénicas (Hall, 2011).

Los anabólicos esteroidales comerciales presentan propiedades similares a la testosterona, y éstos favorecen la biosíntesis de proteínas, el desarrollo muscular y el crecimiento óseo. Existen diversos esteroides anabólicos comerciales (Figura 1), que al igual que la testosterona, presentan una cetona α,β -insaturada en el anillo A. Los anabólicos son prescritos para favorecer la síntesis proteica en diversas enfermedades en las que hay alteraciones del catabolismo o una pérdida de masa muscular, como es el caso del SIDA, el cáncer, la atrofia muscular, entre otras (Graham, 2008).

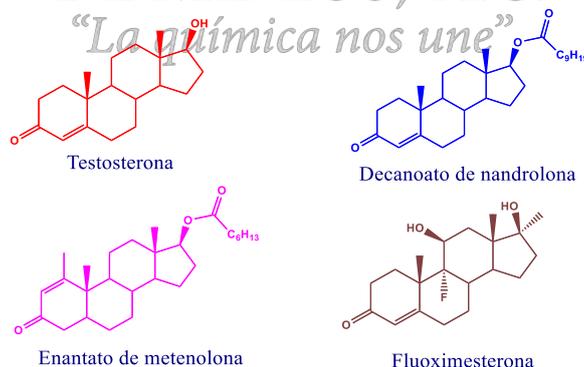


Figura 1. Testosterona y ejemplos de anabólicos comerciales

Por otra parte, en la naturaleza existen algunos esteroides con cadenas 22-oxocolestánicas, los cuales presentan buena actividad biológica, como es el caso del glicósido OSW-1, el cual ha mostrado una potente actividad citotóxica y selectiva contra diversas líneas celulares con cáncer (Zhou, 2005). También se ha reportado que otros compuestos 22-oxocolestánicos sintetizados a partir de diosgenina y hecogenina, han

mostrado actividad como promotores del crecimiento vegetal, antiinflamatorios y anticancerígenos (Fernández, 2010).

Con base a lo anteriormente mencionado, nos dimos a la tarea de sintetizar el nuevo compuesto (25R)-16 β ,26-diacetoxicolest-4-en-3,22-diona, que contiene una cetona α,β -insaturada en el anillo A y una cadena 22-oxocolestánica (6) para evaluar su posible actividad anabólica.

Realizando una revisión bibliográfica, encontramos el reporte del compuesto (25R)-16 α -acetoxi-26-hidroxicolest-4-en-3,22-diona, el cual fue aislado de la planta *Solanum nudum* en pequeñas cantidades y posteriormente fue acetilado para mejorar su purificación e identificación. Se reportó que esos dos compuestos tienen una potente actividad antimalárica (Sáez, 1998).

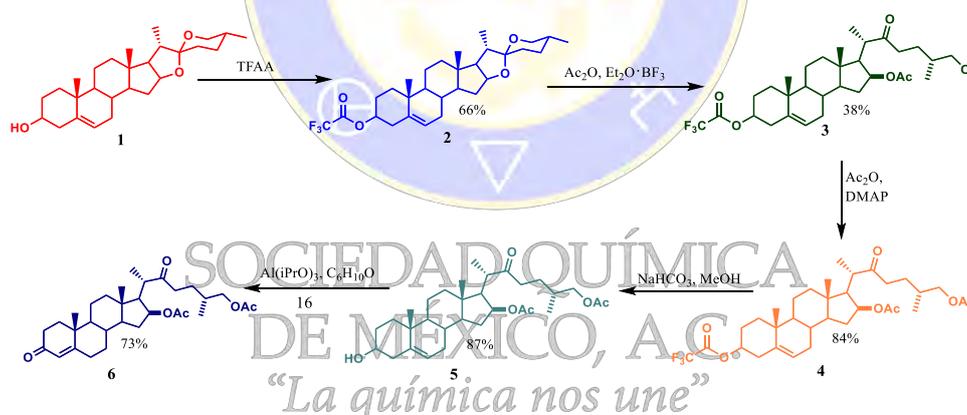
Métodos

Para sintetizar el nuevo esteroide 22-oxocolestánico 6, se llevaron a cabo dos rutas sintéticas alternativas, partiendo de diosgenina (1).

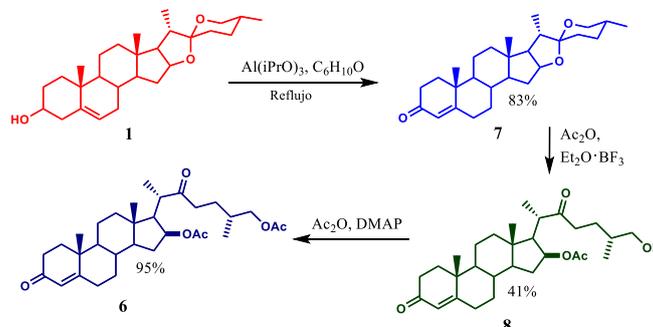
En la ruta 1 (Esquema 1) se protegió el hidroxilo en C-3 con un trifluoroacetilo y posteriormente se realizó la apertura del anillo espirocetálico mediante el empleo de un ácido de Lewis. Después de acetilarse el hidroxilo generado en C-26, el grupo hidroxilo en C-3 se desprotegió y finalmente la cetona α,β -insaturada se obtuvo mediante una oxidación de Oppenauer.

En la ruta 2 (Esquema 2), primero se oxidó C-3 para obtener la cetona α,β -insaturada y posteriormente se efectuó la apertura de los anillos E y F, empleando $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Finalmente, se acetiló el hidroxilo de C-26.

Los compuestos fueron purificados utilizando columnas cromatográficas y caracterizados por diversos métodos espectroscópicos.



Esquema 1. Ruta 1 para la síntesis del compuesto 22-oxocolestánico 6.



Esquema 2. Ruta 2 para la síntesis del compuesto 22-oxocolestánico 6.

Discusión de resultados

Los trifluoroacetatos son grupos de protección más fácilmente desprotegidos que los acetatos en medio ligeramente básicos, por lo cual se pudo efectuar una hidrólisis selectiva en C-3. Sin embargo, los compuestos trifluoroacetilados resultaron ser inestables y se hidrolizaron con gran facilidad, dando un rendimiento global bajo (13.2%). Por otra parte, la segunda ruta sintética presentó un rendimiento global más alto (32.3%), debido a que en esta ruta primero se obtuvo a la cetona α,β -insaturada en el anillo A y posteriormente se realizó la apertura del espirocetal, disminuyendo el número de pasos.

Para la obtención de la cetona α,β -insaturada en ambas rutas, se recurrió a una oxidación de Oppenauer, ya que en esta reacción se usan reactivos poco contaminantes y se evita el uso de reactivos derivados de cromo, que son altamente tóxicos.

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear del compuesto **6**, se aprecian señales características que corroboran su estructura. Por ejemplo, en el espectro de ^1H , la señal en 3.85 ppm que corresponden a los protones diastereotópicos de H-26, mientras que en la diosgenina dichos protones aparecen en 3.38 y 3.36 ppm. Otro ejemplo es la señal en 4.95 ppm correspondiente a H-16, que en la diosgenina se observa en 4.38 ppm. También se observa un desplazamiento para el hidrógeno vinílico de C-4; en 5.71 para **6** en tanto que en la diosgenina se observa en 5.3 ppm. Otros desplazamientos interesantes son los de las señales en 2.04 y 1.95 correspondiente a los metilos de los acetatos en C-16 y C-26 respectivamente. En el espectro de ^{13}C se observan señales en 199.65 y 212.76 ppm correspondientes a los carbonilos de cetona en C-3 y C-22 respectivamente, mientras que en 171.11 y 170.61 ppm se encuentran señales de los carbonilos de los acetilos en C-16 y C-26; por otra parte, en 169.61 y 124 ppm se encuentran señales vinílicas de C-4 y C-5.

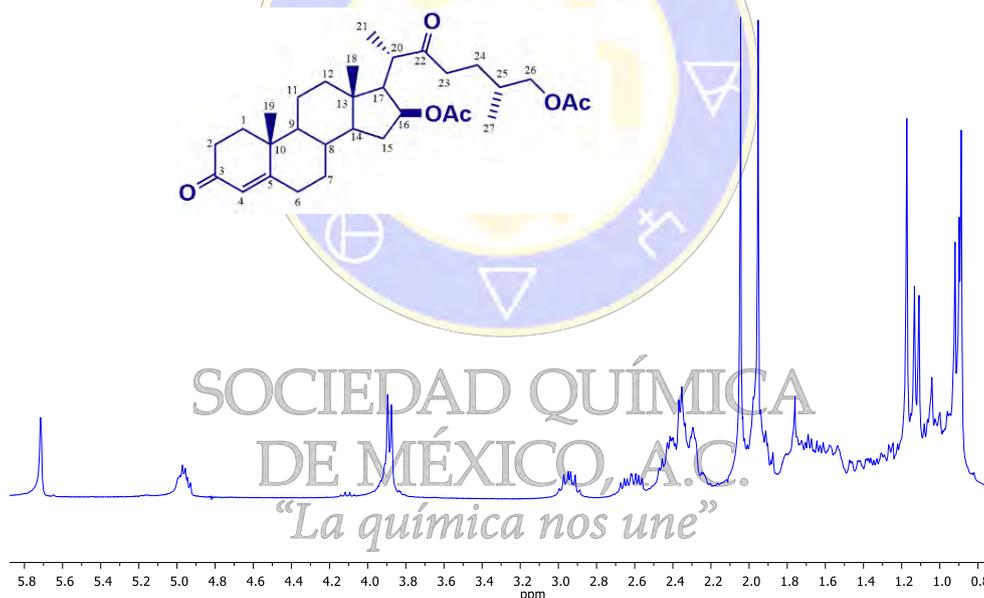


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto (25R)-16 β ,26-diacetoxicolest-4-en-3,22-diona.

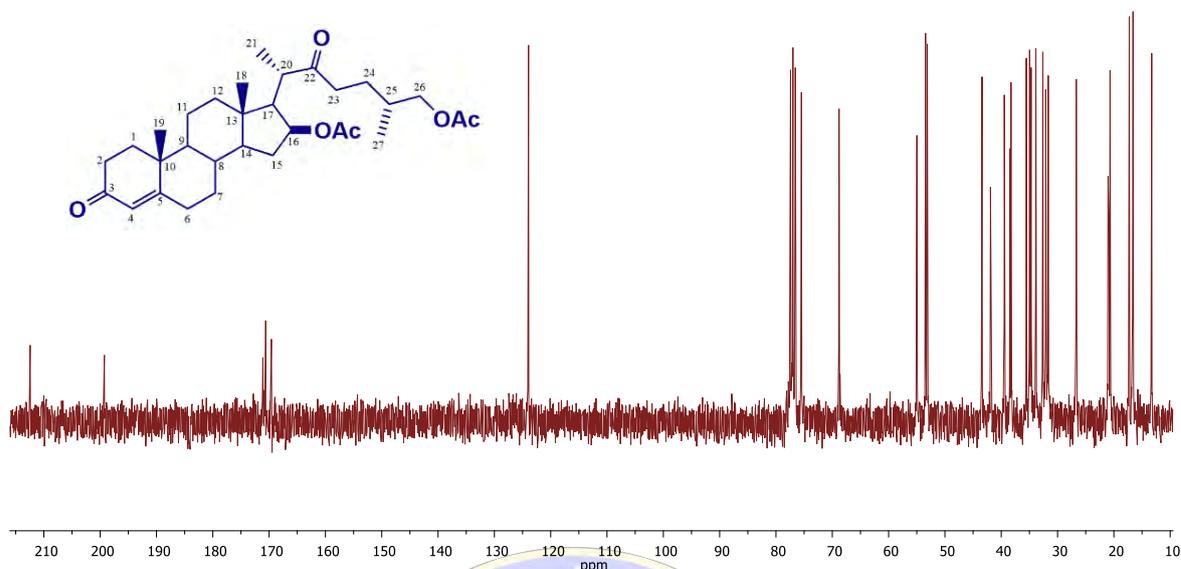


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto (25R)-16 β ,26-diacetoxicolest-4-en-3,22-diona.

Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar el compuesto (25R)-16 β ,26-diacetoxicolest-4-en-3,22-diona. El rendimiento global de la ruta sintética 1 fue del 13.2%, mientras que la ruta 2 presentó un rendimiento global del 32.3%.

Actualmente se está evaluando la actividad anabólica del compuesto sintetizado, mediante su administración crónica en ratones de la cepa CD-1, para posteriormente determinar a la proteína *mTOR* por técnicas de inmunohistoquímica.

Referencias

1. Snyder, P. J. *Andrógenos*. En: Goodman & Gilman. *Las bases farmacológicas de la terapéutica*. 12ª Ed. McGraw-Hill, México, 2012.
2. Hall, J.E. *Tratado de fisiología médica*. 12a Ed. Elsevier, España, 2011.
3. Graham, M. R.; Davies, D.; Grace, F. M.; Kicman, A.; Baker, J. S. *Sports Med.* 2008, 38, 505-525.
4. Zhou, Y.; García-Prieto, C.; Carney, D.; Xu, R.; Kondo, S.; Harris, D.; Keating, M.; Huang, P. J. *Natl Cancer Inst.* 2005, 97, 1781-1785.
5. Fernández-Herrera, M. A.; López-Muñoz, H.; Hernández-Vázquez, J. M.; López-Dávila, M.; Escobar-Sánchez, M. L.; Sandoval-Ramírez, J. *Bioorg. Med. Chem.* 2010, 18, 2474-2484.
6. Sáez, J.; Cardona, W.; Espinal, D.; Blair, S. Mesa, J. *Tetrahedron*, 1998, 54, 10771-10778.
7. Pabón, A.; Escobar, G.; Vargas, E.; Cruz, V.; Blair, S.; Echeverri, F. *Molecules*, 2013, 18, 3356-3378.
8. Kang, J.; Kim, S-C.; Kim, M-K.; Boo, H-J.; Hyun, J-W.; Koh, Y-S.; Yoo, E-S. *Eur. J. Pharmacol.* 2015, 757, 74-83.
9. Zeferino-Díaz, R.; Hilario-Martínez, J. C.; Rodríguez-Acosta, M.; Sandoval-Ramírez, J.; Fernández-Herrera, M. A. *Steroids*, 2015, 98, 126-131.

Optimización de la síntesis de la 5 α -hidroxilaxogenina.

Victor Manuel Lopez Portilla¹, Hugo Zamora Torres¹, María Isabel Martínez García,² Jesús Sandoval Ramírez¹, Alan Carrasco Carballo¹.

¹Laboratorio de Síntesis y Modificación de Productos Naturales. Facultad de Ciencias Químicas, FCQ8-102D. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

²Laboratorio de Neuroquímica. Facultad de Ciencias Químicas, FCQ4-103. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. hugo.zamora.torres@gmail.com

Resumen

Estudios *in silico* reportan que la 5 α -hidroxilaxogenina presenta una interesante actividad anabólica, por lo que su síntesis de vuelve de gran interés, y se buscará optimizar su ruta de síntesis. En este trabajo se presenta su obtención a partir de diosgenina, materia prima disponible a partir de *Dioscorea composita*. La ruta en 4 pasos generó un rendimiento global de 68%, un 35 % mayor a lo previamente reportado. El procedimiento sintético desarrollado emplea reactivos de bajo costo y condiciones accesible a todo laboratorio, es altamente estereoselectivo destacando que los pasos oxidantes y ácidos empleados no afectan la cadena lateral espirocetálica, lábil, presente en la diosgenina, ni en ninguno de los intermediarios.

Introducción

Los esteroides forman un grupo importante de compuestos con el núcleo del ciclo 1,2-ciclopentanoperhidrofenantreno¹, de acuerdo con su estructura química, la amplia gama de moléculas de esteroides se puede dividir en varios grupos como esteroides, furostenos, espirostanos, colestano y otros; normalmente se encuentran en la naturaleza como saponinas, las cuales son un grupo diverso de compuestos ampliamente distribuidos en el reino vegetal², que se caracterizan por su estructura que contiene una aglicona triterpeno o esteroide y una o más cadenas de azúcar. Las diversas actividades biológicas mostradas por estos grupos han hecho de gran interés su extracción y modificación.

La actividad anabólica ha sido de gran interés, se ha observado que el uso de esteroides anabolizantes puede favorecer a la retención de nitrógeno, calcio, potasio, fosfato y agua, así como el crecimiento de los huesos³, sin embargo, los efectos anabólicos-androgénicos⁴ se observaron por primera vez de una hormona masculina, la testosterona (Figura 1), derivado esteroideo, mostrando gran efecto vigorizante, aunque con efectos negativos⁵, los más comunes⁶ se resumen en la tabla 1. Por lo que modificaciones y/o síntesis de derivados de estructura similar permite el diseño de compuestos anabólicos no androgénicos, dentro de los que destacan la laxogenina y la 5 α -hidroxilaxogenina⁷.

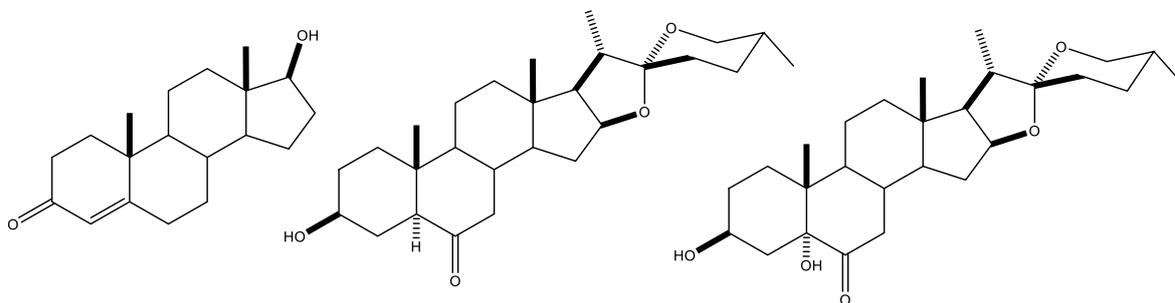


Figura 1. Esteroides anabólicos: Testosterona, Laxogenina y 5 α -hidroxilaxogenina

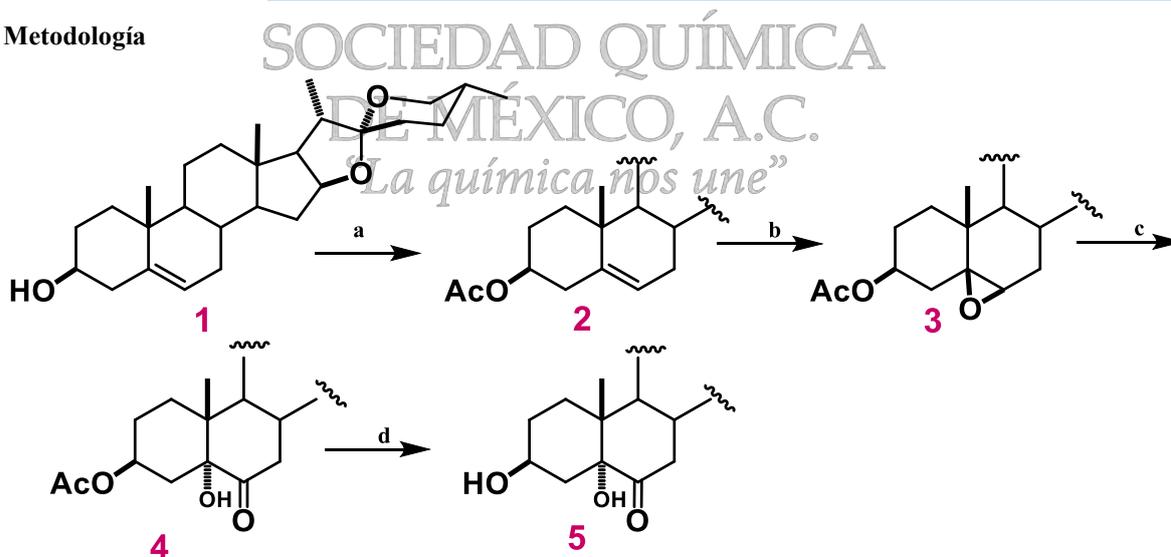
Tabla 1. Efectos secundarios de esteroides anabolizantes androgénicos sobre el organismo

Hepáticos - Elevaciones de función hepática (hepatotoxicidad)

- Cáncer de hígado

Cardiovasculares	<ul style="list-style-type: none"> -Disminución del colesterol HDL - El aumento de LDL - Aumento del colesterol total de - Disminución de los triglicéridos - Retención de líquidos (presión arterial elevada) - La hipertrofia cardiaca
Reproductivos y Endocrinos	<ul style="list-style-type: none"> -Disminución de la LH - Disminución de la FSH - Disminución del funcionamiento de tiroides
Dermatológicos	<ul style="list-style-type: none"> -Cabello graso - Piel grasa - Alopecia - Quistes sebáceos - Aumento de la incidencia del acné
Psiquiátricos	<ul style="list-style-type: none"> - Cambios de humor - Posible agresión - Posible hostilidad - Dependencia y / o adicción

Metodología



a) Ac_2O , DMAP b) $KMnO_4$ c) CrO_3 d) KOH .

Figura 3. Ruta sintética del compuesto 5 α -hidroxilaxogenina y los reactivos utilizados en cada paso de la reacción.

Resultados y discusión.

La selección adecuada de agentes oxidantes permite la oxidación estereoselectiva del doble enlace de la diosgenina, pero para lo cual fue necesario la protección del hidroxilo en C-3⁸, misma que después de ambas oxidaciones se desprotegió selectivamente. En el caso de las oxidaciones se procedió a realizar en dos etapas, primero con la formación de un epóxido estereoselectivo, mediante un ácido de Lewis para la dirección hacia la cara beta del esteroide⁹, posteriormente por medio de una oxidación acida dio lugar a la apertura del epóxido y una oxidación inmediata del C-6 y la formación del hidroxilo en 5 α ¹⁰, denotando la importancia de la temperatura en las reacciones de oxidación, siendo en ambos casos necesario garantizar el no sobrepasar la temperatura ambiente de 30 °C, para no dar lugar a la formación de subproductos, principalmente de apertura en el espiroetano de la materia prima, resumiendo los rendimientos de reacción en la tabla 2.

Tabla 2. Rendimiento de cada una de las etapas de reacción.

Reacción	Acetilación	Epoxidación	Oxidación	Hidrólisis
Rendimiento	99 %	90%	85%	90%
Rendimiento neto	99%	88.2%	75.6%	68%

Simultáneamente en cada etapa de reacción se llevó a cabo la caracterización de cada uno de los intermediarios, en la figura 3 podemos observar el avance de la reacción en cada una de las mismas, mostrando en la formación del acetato de diosgenina, mediante la aparición de una señal simple en 2.05 ppm correspondiente al mismo así como el desplazamiento a mayor frecuencia del H-3 por efecto del grupo acetato, continuamente en la formación del epóxido podemos observar el desplazamiento de la señal doble 5.4 ppm a 3.1 ppm correspondiente al H-6 antes vinílico ahora base de oxígeno, misma que desaparece al momento de llevar a cabo la segunda oxidación, confirmando la formación del grupo carbonilo en C-6, observando además que aun la presencia del grupo acetato, en cambio en el producto final esta señal desaparece, así como el efecto que había presentado H-3 regresando a 3.6 ppm.

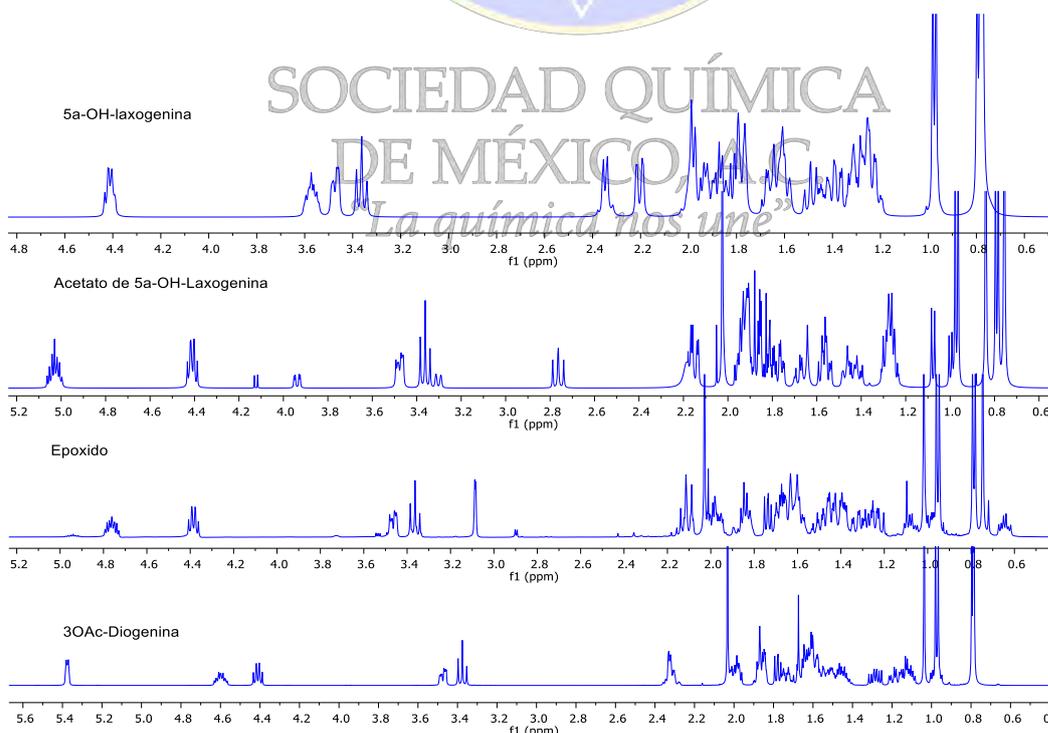


Figura 3. Seguimiento de reacción por RMN de ^1H a 500 MHz

Conclusión

Con la selección adecuada de los reactivos de oxidación y protección-desprotección permite optimizar la síntesis de nuevos derivados esteroidales selectivamente, para conservar funcionalidades específicas, por lo que se logró sintetizar la 5 α -hidroxilaxogenina a partir de diosgenina en 4 pasos obteniendo un rendimiento global del 68% un 35 % mayor a lo reportado, caracterizando por RMN cada uno de los intermediarios como el producto final lo que garantizó la obtención del producto esperado.

Bibliografía

1. Angelo Mariotti, D.D.S. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*. (1994) 5(1):27-53
2. T. Okanishi, A. Akahori and F. Yasuda, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* (1965), 13, 545
3. W. Llewellyn, *Anabolics* 2004. 22-308 Jupiter, FL (2004) 33458: 3-10.
4. Mariarita Galbiati, Elisa Onesto, Arianna Zito, Valeria Crippa, Paola Rusmini, Raffaella Mariotti, Marina Bentivoglio, Caterina Bendotti, Angelo Poletti. *Pharmacology Research* (2012) 65(2): 221-230.
5. Gordon S. Lynch, Jonathan D. Schertzer and James G. *Proceedings of the Australian Physiological Society* (2008) 39:15-22
6. Kutscher, E.; Lund, B.; Perry, P. *Sports & Medicine* (2002) 32(5):285-296
7. Kubo S, Mimaki Y, Sashida Y, Nikaido T, Ohmoto T. *Phytochemistry* (1992) 31:2445-50.
8. M. Reyes-Moreno, J.A. Ruiz-García, Y. Ibarra-Reyes, A. Fuente-Hernández, H. Vélez-Castro, I. Hernández-Balmaseda, I. Martínez-Hormaza, I. Rodeiro-Guerra, J. Sandoval Ramírez, S. Meza Reyes, S. Montiel-Smith. *European Journal of Medicinal Chemistry* (2009) 44:4567-4571
9. J. A.R. Salvador, M. L. St e Melo, A. S. Campos Neves. *Tetrahedron Letters* (1996) 37:687-690.
10. Anielka Rosado-Abon, Guadalupe de Dios-Bravo, Rogelio Rodríguez-Sotres, Martín A. Iglesias-Arteaga. *Steroids* (2012) 77:461-466

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio teórico de la complejación de isoperezona con 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina

Carla Mariana Frías Cisneros¹, Perla E. García², Edgar Moyers², René Miranda³, Inés Nicolás³ y René Escobedo¹.

¹Licenciatura Química, Departamento de Ciencias Químico-biológicas, Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, Chihuahua. al154994@alumnos.uacj.mx.

²Autónoma de Ciudad Juárez, Ave. Del Charro 450 Norte, Ciudad Juárez 32310, México.

³Departamento de Ciencias Químicas, Campo 1, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740, Estado de México, México.

Resumen

El presente trabajo tuvo la finalidad de realizar un estudio teórico de la complicación de la isoperezona con el 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina, evaluando la factibilidad del proceso mediante la determinación de los sus parámetros termodinámicos. Así mismo se evaluaron las interacciones presentes entre el hospedador y el huésped para los complejos de mayor estabilidad. Los autores agradecen a: LANCAD-UNAM-DGTIC-165.

Introducción

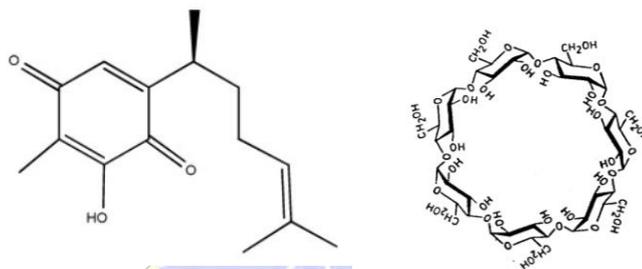
La química supramolecular estudia entidades de gran complejidad, las cuales se unen y organizan mediante interacciones intermoleculares, una de las moléculas más importantes dentro de esta rama de la química es la ciclodextrina, la cual involucra interacciones moleculares sin presentar enlaces covalentes entre las especies, son materiales seminaturales que provienen de una conversión enzimática y se producen mediante tecnologías ambientalmente amigables.¹ Dichas moléculas contienen una alta solubilidad en agua, su exterior es de carácter hidrofílico y contienen una cara interior de carácter hidrofóbica, donde se pueden alojar moléculas orgánicas no polares, pueden penetrar los tejidos del cuerpo mientras contienen moléculas hidrofóbicas y así, se liberan compuestos biológicamente activos de interés para la medicina.

Desde años atrás, la medicina mexicana utilizaba la perezona para tratar malestares como diarrea, vomito o salpullido. En estudios recientes, se ha proporcionado información sobre nuevas propiedades farmacéuticas de la perezona y sus derivados, tales como en áreas cancerosas de mama, útero y leucemia.² Dentro de un estudio analizando la citotoxicidad de perezona y algunos derivados de la misma, se encontró que en la célula humana de leucemia K562 la perezona mostro mayor efecto de citotoxicidad que la isoperezona.³

A pesar del amplio número de propiedades farmacológicas que presenta la perezona e isoperezona, una limitante a su uso como medicamento puede ser sus bajas solubilidades en agua, por lo cual las ciclodextrinas pueden ser empleadas como agentes acarreadores de las mismas. Recientemente se ha reportado que la 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina presenta mejores propiedades que la β -ciclodextrina en su empleo para fines biomédicos⁴ por lo cual resulta interesante realizar la evaluación teórica de la complejacion de la 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina con la isoperezona además de que dicho acarreador puede adquirir carga por protonación lo que modificaría sus propiedades. En este sentido, el presente trabajo tuvo la finalidad de realizar un estudio teórico de la complicación de la isoperezona con el 6-desoxi-6-amino- β -ciclodextrina, evaluando la factibilidad del proceso mediante la determinación de los sus parámetros termodinámicos

La ciclodextrina juega el papel de anfitrión en un complejo, mientras que la perezona forma parte del huésped en el complejo. Con lo anterior, se tiene en cuenta la posibilidad de formar un complejo con estas dos especies, incluyendo un grupo amino a la ciclodextrina, con la finalidad de añadir menor polarización de la interacción, puesto que, el nitrógeno tiene menor electronegatividad que el oxígeno, donde la carga negativa del hidrógeno es de 0.4 unidades en el último caso. El presente estudio tiene el objetivo de analizar la estabilidad de cuatro complejos distintos de aminociclodextrina con isoperezona, haciendo un contraste entre los puentes de hidrógeno originados en cada uno, así como, resultados termodinámicos tales como entropía, entalpía y energía libre de Gibbs.

Esquema 1. Estructura de la isoperezona y ciclodextrina respectivamente.



Metodología computacional

En el programa Spartan 02 para PC se realizó el modelaje de los componentes aminociclodextrina e isoperezona, realizando una distribución de conformeros y seleccionando aquellos de mayor estabilidad. Posteriormente dichos conformeros fueron optimizados en fase gas con ayuda del programa Gaussian 09 a nivel de teoría Hartree-Fock empleando el conjunto base sto-3g. Además, a dicho nivel de teoría fueron determinados los espectros de infrarrojo y los parámetros termodinámicos: entalpía y energía libre de Gibbs tanto de formación de los complejos y los reactivos; con base en estos últimos se calcularon los parámetros para los procesos de inclusión, a fin de determinar la factibilidad del mismo y la estructura del complejo más probable.

Resultados y discusión

Como se menciona anteriormente, en el presente estudio teórico se puso a prueba la estabilidad del complejo isoperezona con aminociclodextrina, evaluando las posibles interacciones puentes de hidrógeno entre la isoperezona y el hospedador; teniendo en cuenta que estos favorecerán la formación del complejo. A continuación, se muestran los diferentes arreglos optimizados en fase gas, permitiendo observar los puentes de hidrógeno más cercanos del complejo. El complejo 4) no presenta interacción puentes de hidrógeno con el grupo amino de la aminociclodextrina; sin embargo, se incluyó en el estudio para mantener una comparación con los complejos restantes.

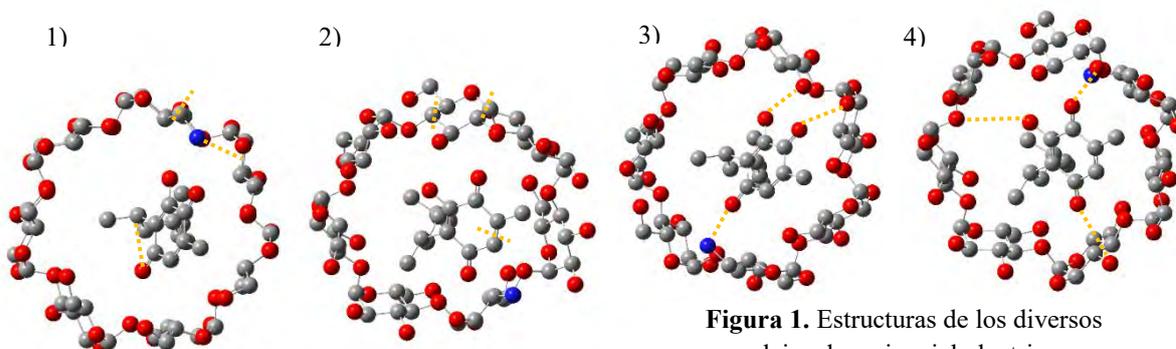


Figura 1. Estructuras de los diversos complejos de aminociclodextrina con isoperezona examinados.

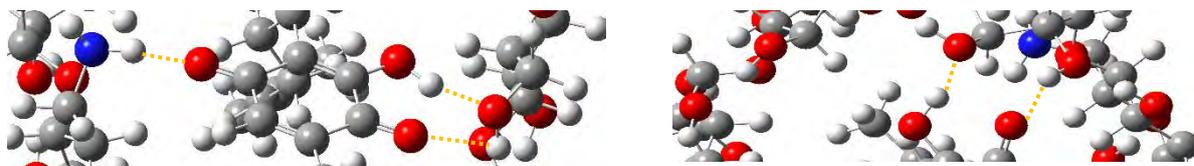


Figura 2. Puentes de hidrógeno presentes en los complejos 3 y 4 respectivamente.

Se calcularon los parámetros termodinámicos de los diferentes complejos, además, de las energías de interacción y constantes de equilibrio entre cada componente de los complejos, esto con la finalidad de determinar cuál de ellos contiene una mayor estabilidad al comparar los valores obtenidos entre los arreglos del complejo y la termodinámica de los componentes individualmente. Con base a los resultados conseguidos, se encontró que el complejo con mayor estabilidad es el 4, ya que, corresponde a las características adecuadas dictadas por la termodinámica para la espontaneidad de moléculas. No obstante, el complejo 3 presentó valores termodinámicos similares al complejo 4, solo que en el complejo 3, la interacción puente de hidrógeno se da con el grupo amino de la aminociclodextrina.

	ΔH (kcal)	ΔS (kcal/K)	ΔG (kcal/mol)	$\Delta G_{\text{reacción}}$ (kcal/mol)
Aminociclodextrina	-2620002.315	8791.954077	-2620110.039	
Isoperezona	-498087.711	1671.435272	-498131.7695	
Complejo 1	-3118091.051	10463.39279	-3118226.674	15.1345
Complejo 2	-3118086.174	10463.37642	-3118220.647	21.1615
Complejo 3	-3118094.220	10463.40342	-3118230.144	11.6645
Complejo 4	-3118095.170	10463.40661	-3118230.506	11.3025

Tabla 1. Datos termodinámicos de los componentes analizados.

	Constante de equilibrio	Energía de interacción (kcal)
Complejo 1	0.9747668827	-2.86410951
Complejo 2	0.964896403	2.03823696
Complejo 3	0.9804954219	-5.84484549
Complejo 4	0.9810949748	-7.0937596

Tabla 2. Constantes de equilibrio y energías de interacción de los complejos analizados.

Los infrarrojos de las moléculas analizadas en estado gaseoso se incluyeron en el estudio, mediante los cuales, se logra tener un comparativo de reconocimiento al trasladarse a un estudio experimental.

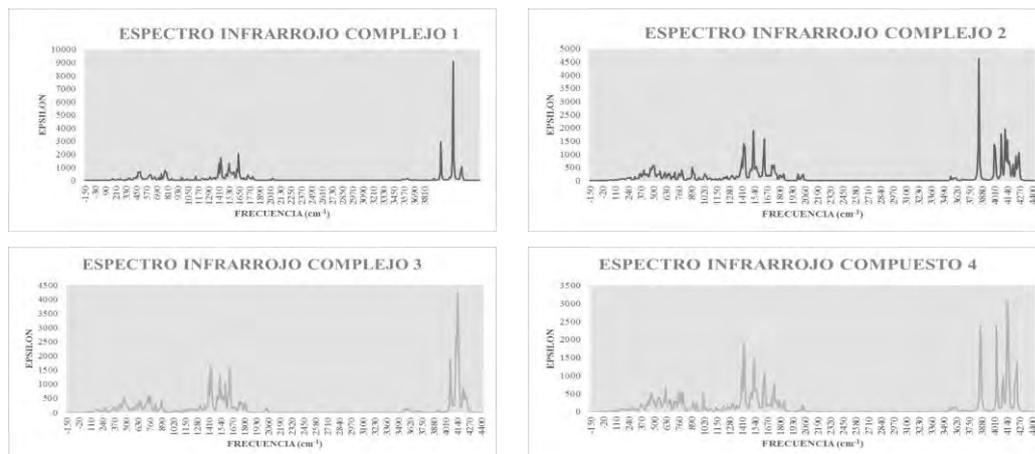


Figura 3. Espectros infrarrojos de los complejos analizados

Conclusión

Fundamentado en el análisis de los resultados obtenidos durante el estudio teórico, se infiere que el complejo de isoperezona con aminociclodextrina con mayor estabilidad es el complejo 3, donde existen tres puentes de hidrógeno y tiene los mayores índices de espontaneidad tratándose de interacciones puentes de hidrógeno, incluyendo el grupo amino. Los resultados mostraron que los procesos de inclusión no fueron espontáneos, a las condiciones evaluadas. Esto puede deberse a que la fuerza motriz de la complejación son interacciones de tipo hidrófobas, las cuales en fase gas no presentan una relevancia significativa, por lo cual es necesario realizar la evaluación considerando el efecto del agua como disolvente.

Referencias

- 1.- Chem. Rev, vol. 98, 5, pp. 1743-1754, 2.- Journal of Molecular Structure, vol 1095, pp 98-105, 2015., 3.- Molecules, vol 22(7), pp. 1060, 2017. 4.- Polymers, 8(11), 395.

Agradecimiento

Los autores agradecen a: LANCAD-UNAM-DGTIC-165.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Dendrímeros como precursores de la síntesis de β -aminoésteres.

M. en C. Ricardo Ángel Gutiérrez Bernal¹, Dr. Gerardo Aguirre Hernández¹, Dr. Daniel Chávez Velasco¹, Dra. Amelia Olivas Sarabia², Dr. Domingo Madrigal Peralta¹

¹Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana. Apartado Postal 1166, Tijuana, BC 22000, México

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM, CP. 22860, Ensenada, B.C. México

madrigal@tectijuana.mx

Los dendrímeros son macromoléculas altamente ramificadas con grupos funcionales en la periferia. La mayoría de los dendrímeros se han sintetizado mediante reacciones de adición de Michael. Los dendrímeros han sido utilizados como sensores químicos, micelas unimoleculares, imitación de la función de enzimas, almacenamiento y transporte de fármacos y como organocatalizadores. En este trabajo se sintetizaron dendrímeros derivados de pentaeritritol, los cuales se transestereficaron para obtener β -aminoésteres.

Introducción

Los dendrímeros son estructuras poliméricas cuyas cadenas se asemejan a las ramificaciones de un árbol.¹ La estructura de un dendrímero está compuesta de un núcleo, de donde surgen ramificaciones formando dendras (también llamados dendrones) que contienen grupos funcionales terminales². Existen dos rutas para la síntesis de dendrímeros: el método divergente, el cual consiste en efectuar reacciones a partir del núcleo para formar las dendras con ramificaciones que definen las generaciones del dendrímero;³ mientras que, en el método convergente, dos o más dendrones reaccionan con el núcleo para formar el dendrímero.⁴

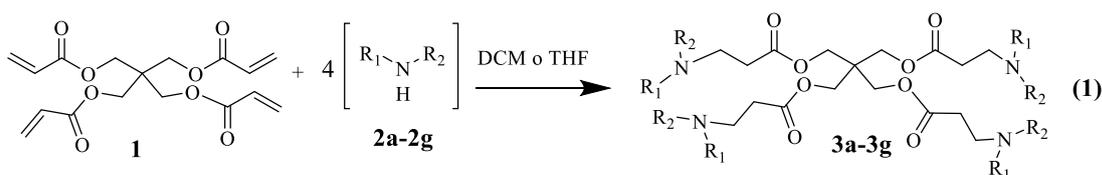
La reacción de Michael ha sido muy utilizada para la síntesis de dendrímeros, adicionando una amina a un acrilato o acetonitrilo; obteniendo, en su mayoría, dendrones y dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) y polipropiliminina (PPI).⁵

Los dendrímeros han tomado gran importancia durante los últimos años debido a sus aplicaciones como sensores químicos, micelas unimoleculares, imitación de la función de enzimas, reconocimiento molecular, agentes de diagnóstico, vehículos para el transporte de genes y fármacos, vehículos para el transporte de nanopartículas metálicas y como organocatalizadores.⁶

En este trabajo se sintetizaron dendrímeros mediante reacciones de Michael, usando tetraacrilato de pentaeritritol como aceptor de Michael, haciéndolo reaccionar con aminas como (*S*)-FEA, *p*-anisidina, éster de glicina, dibutilamina, morfolina, dietanolamina y benclamina para obtener dendrímeros tetra-ramificados de generación cero G(0) y uno G(1). Posteriormente se obtuvieron los β -aminoésteres a partir de reacciones de transesterificación de los dendrímeros previamente sintetizados con metanol, etanol y fenol.

Metodología

En un matraz de 50 mL se agregó 1g de tetraacrilato de pentaeritritol **1**, posteriormente se adicionaron 10 mL del disolvente (DCM o THF) y 4 eq de amina (**2a-2g**). La reacción se calentó a reflujo, se eliminó el disolvente y se obtuvieron los dendrímeros correspondientes (**3a-3g**) (Ecuación 1).



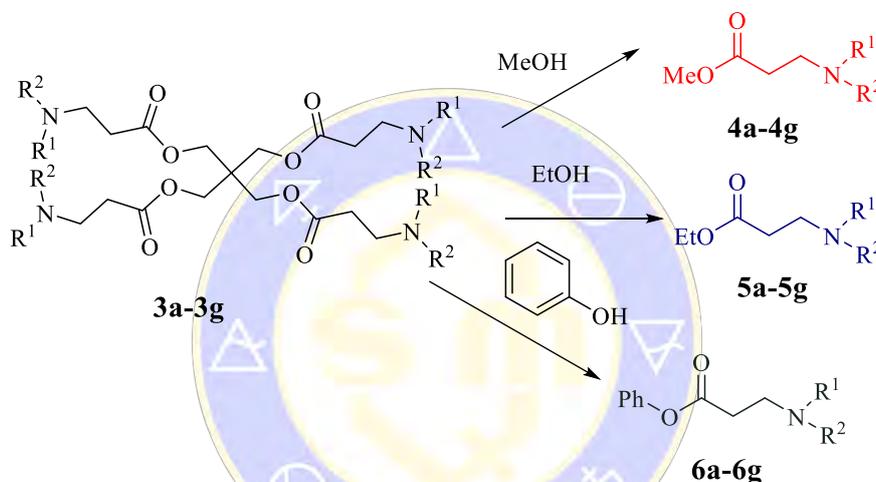
Posteriormente se agregaron 4 eq de alcohol (MeOH, EtOH y Fenol). La reacción se calentó a reflujo de 4 a 8 h. La mezcla de reacción se filtró y se eliminó el disolvente. Los β -aminoésteres correspondientes fueron

purificados por cromatografía en columna empacada con gel de sílice.

Discusión de resultados

Se realizó la síntesis de dendrímeros tetra-ramificados **3a-3g** a partir de reacciones de adición de Michael entre los carbonos vinílicos del tetraacrilato de pentaeritritol **1** y las aminas (S)-FEA (**2a**), bencilamina (**2b**), dibutilamina (**2c**), dietanolamina (**2d**), p-anisidina (**2e**), éster de glicina (**2f**) y morfolina (**2g**).

Se obtuvieron rendimientos de dendrímeros de moderados a muy buenos (71-98%), las reacciones se efectuaron a temperatura ambiente, usando condiciones suaves de reacción para sintetizar estos productos. Todos los intermedios de reacción y productos fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas mediante ionización por electrospray (EMIES). Posteriormente, los dendrímeros **3a-3g** se transesterificaron con metanol, etanol y fenol para obtener los β -aminoésteres correspondientes (Esquema 1).



Esquema 1. Transesterificación de los dendrímeros con metanol fenol y fenol.

Los β -aminoésteres se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice, obteniéndose con rendimientos de regulares a muy buenos (60-94 %). Los β -aminoésteres se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas por impacto electrónico (EMIE).

Conclusiones

Se sintetizaron 7 dendrímeros y 21 β -aminoésteres, estos últimos preparados a partir de reacciones de transesterificación de los dendrímeros correspondientes

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del Instituto Tecnológico Nacional de México bajo el proyecto 6188.17-P. También el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con el número de registro 293544.

Referencias

1. Feliu, N.; Walker, M.; Montañez, M.; Kunzmann, A.; Hult, A.; Nystrom, A.; Malkoch, M.; Fadeel, B. Stability and biocompatibility of a library of polyester dendrimers in comparison to polyamidoamine dendrimers *Biomaterials* **2012**, *33*, 1970-1981.
2. Petersen, J.F.; Tortzen, C.G.; Pittelkow, M.; Christensen, J.B. Synthesis and properties of quiral internally Branched *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1109-1116.

3. Tomalia, D.A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules. *Polym. J.* **1985**, *17*, 117-132.
4. Hawker, C.; Fréchet, J. A New Convergent Approach to Monodisperse Dendritic Macromolecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *15*, 1010-1013.
5. Newcome, G.R.; Shreiner, C.D. *Polymer* **2008**, *49*, 1-173.
6. Kesharwani, P.; Jain, K.; Jain, N. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 268-307.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de nuevos fluoróforos para la funcionalización de PET reciclado

Carlos Humberto Flores Tamez¹, Ma. Concepción García- López^{*2}, Perla Elizondo-Martínez¹, Rosa Martha Jiménez-Barrera³, Rodrigo A. Chan-Navarro¹.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. Monterrey Nuevo León, México.

² CONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. Monterrey Nuevo León, México.

³ CONACYT-Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados, Saltillo, Coahuila ch.florestamez@gmail.com, mcgarcia@conacyt.mx

Se sintetizaron dos nuevos fluoróforos a partir de la reacción de condensación entre una amina y dos aldehídos para la obtención de dos compuestos con características específicas para ser injertados vía radicales libres a oligómeros de PET, el interés por obtener este tipo de compuestos radica principalmente en realizar una modificación estructural a las propiedades químicas de los oligómeros de PET y poder utilizarlos en la remoción de contaminantes. Los Oligómeros se obtuvieron de la degradación química de PET utilizando trietilenglicol y fueron caracterizados por GPC, DSC e IR. Por su parte los nuevos fluoróforos se obtuvieron a partir de la reacción entre 4-vinilanilina y su correspondiente aldehído (2-hidroxi-1-naftaldehído ó 9-antracenaldehído), con rendimientos químicos de alrededor del 85% y los productos obtenidos se caracterizaron por RMN ¹H.

Introducción

Los fluoróforos son descritos como sustancias que interactúan con analitos, los cuales pueden ser determinados en base a los cambios espectroscópicos que presentan los fluoróforos. Su aplicación se extiende en las áreas de biología, fisiología, farmacología e incluso en el área ambiental. Debido a su extenso uso en muchos campos de la ciencia, se han desarrollado numerosos fluoróforos para la detección de cationes, aniones y moléculas neutras con importancia ambiental [1]. Por su parte los fluoróforos derivados del naftaleno y antraceno se han utilizados para el análisis de algunos iones con gran importancia debido a su toxicidad o por su impacto hacia el ambiente como CN⁻, Hg²⁺, Zn²⁺ y CO₃²⁻ [2-5].

Por otro lado, el consumo indiscriminado del polietilentereftalato (PET) ha ocasionado problemas con su acumulamiento y problemas con su disposición final ya que su tiempo de degradación estimado es de aproximadamente 1000 años [6]. Para resolver la problemática de su acumulación se ha optado por su reciclaje mecánico y químico, el segundo método de reciclaje mencionado se basa en la depolimerización de un material polimérico hasta la obtención de oligómeros [7]. Aprovechando las propiedades características del PET se puede reciclar químicamente para la obtención de precursores y su utilización para la síntesis de nuevos materiales. Recientemente se ha visto la posibilidad de utilizar PET como soporte de fluoróforos, un ejemplo de ellos es el trabajo de investigación que reporta Li *et al* quienes reportaron el uso de un fluoróforo injertado en PET para el monitoreo de fosfatasa alcalina con fines de diagnóstico médico [8].

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se reporta la síntesis de dos fluoróforos a partir de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 9-antracenaldehído y la degradación química de PET para posteriormente mediante el injerto vía radicales libres del fluoróforo en los oligómeros de PET, se obtenga un compuesto con potencial aplicación como sensor fluorescente de contaminantes ambientales.

Materiales y métodos

Los reactivos y disolventes utilizados en este proyecto de investigación fueron: 4-vinilanilina, 2-hidroxi-1-naftaldehído, 9-antracenaldehído, trietilenglicol, estearato de zinc y tetrahidrofurano (THF) los cuales fueron adquiridos en la compañía Sigma Aldrich, y fueron utilizados sin previa purificación. Para la caracterización estructural de los fluoróforos obtenidos, se utilizó un espectrómetro Bruker Avance DPX-400 MHz, para el análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹H) empleando como

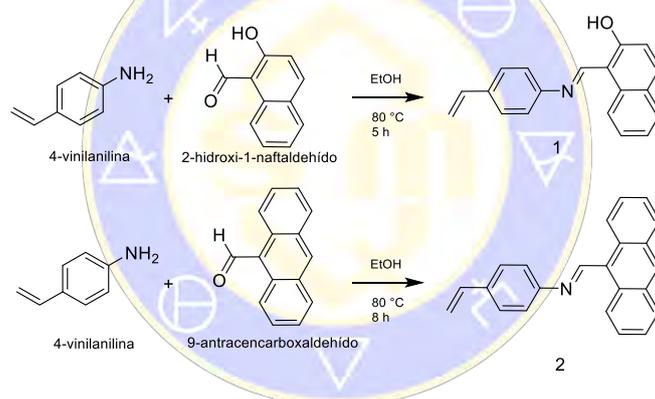
disolvente Cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) como referencia interna. El análisis de espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR, para muestras sólidas. En los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó un equipo Perkin-Elmer Diamond DSC, utilizando temperaturas de 10- 340 °C, atmósfera de nitrógeno e indio como material de referencia. El análisis por Cromatografía de Exclusión por Gel (GPC) se realizó utilizando un equipo HP instrument (modelo 1100), columna PLGel 5 Micro Mixed Mixed 300*7.5 mm, THF como fase móvil, flujo de 1 mL/min y un volumen de inyección de 45 μL .

Degradación de PET

Se degradó PET grado botella utilizando trietilenglicol y estearato de zinc como catalizador, en una reacción a 180 °C durante 2 horas. Se caracterizó el producto por las técnicas DSC, FT-IR, espectroscopia de RMN ^1H y GPC.

Síntesis de fluoróforos

Se realizó la síntesis del compuesto **1** a partir de la reacción de condensación entre 4-vinilanilina y 2-hidroxi-1-naftaldehído. El compuesto **2** se sintetizó a partir de la reacción de condensación con 4-vinilanilina y 9-antracencarboxaldehído (Esquema 1). Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H y espectroscopia de FT-IR.



Esquema 1. Esquema de reacción para la obtención de los nuevos fluoróforos.

Resultados y discusión

Se degradó PET grado botella utilizando trietilenglicol y estearato de zinc como catalizador obteniendo una degradación del 100%. Los oligómeros obtenidos fueron caracterizados por GPC para conocer su masa molecular promedio, así como su polidispersidad (Tabla 1), obteniendo una masa molecular promedio de hasta 1463.27 g/mol y una polidispersidad de hasta 1.86, lo cual indica que la reacción de degradación se llevó a cabo con éxito al disminuir la masa molecular promedio de PET y al existir una buena distribución en las cadenas poliméricas obtenidas.

Tabla 1. Análisis realizado para cuatro muestras de oligómeros de PET por GPC.

No Muestra	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PD
1	1392.38	745.78	1.8670
2	1463.27	851.50	1.7185
3	1392.38	745.78	1.8670
4	1119.23	637.77	1.7549
PET	30000		

Con el análisis realizado por DSC (Figura. 2) se determinaron las transiciones térmicas, debido a la presencia de cadenas de menor tamaño, en el PET degradado se observó una disminución en la energía requerida para la temperatura de transición vítrea (T_g), comparada con el T_g de PET sin degradar, así como la desaparición de la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m).

Con ayuda de la caracterización por RMN ^1H y FT-IR se comprueba la estructura química de los oligómeros de PET obtenidos al observar la presencia de los grupos funcionales de los oligómeros y los protones correspondientes en RMN ^1H .

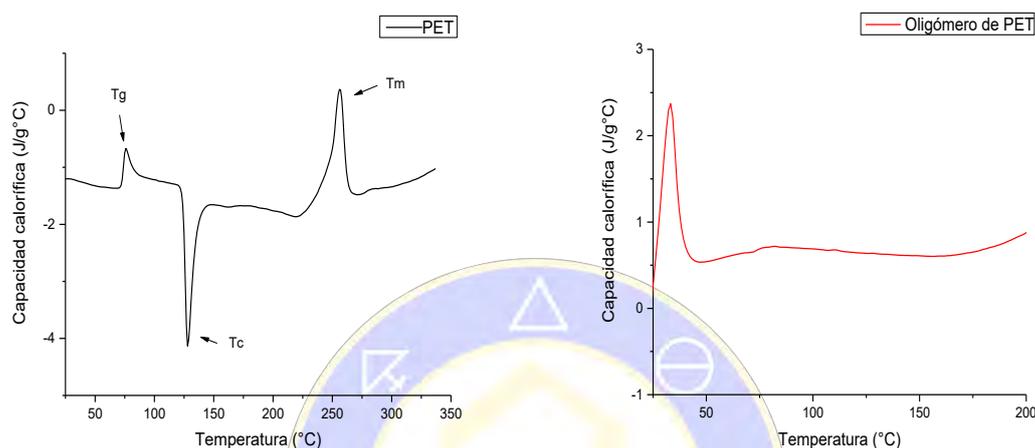


Figura 1. Termogramas A) PET y B) oligómeros de PET realizados por análisis de DSC.

Por otra parte, se sintetizaron los compuestos **1** y **2** a partir de la reacción entre 4-vinilanilina y el correspondiente aldehído (2-hidroxi-1-naftaldehído ó 9-antracencarboxaldehído) obteniendo porcentaje de rendimiento de 99.3% y 82.3% respectivamente. Por medio de FT-IR (Figura. 2 y 3) se compara el espectro obtenido del precursor **1** y precursor **2** con el espectro de 4-vinilanilina, en ambos casos se observa la presencia de los grupos funcionales imino, alqueno y la ausencia de aminas primarias, lo que indica la unión química del compuesto 4-vinilanilina con los aldehídos correspondientes. En conjunto con la espectroscopia de RMN ^1H se corroboró la presencia estructural de los fluoróforos asegurando la obtención de los productos deseados.

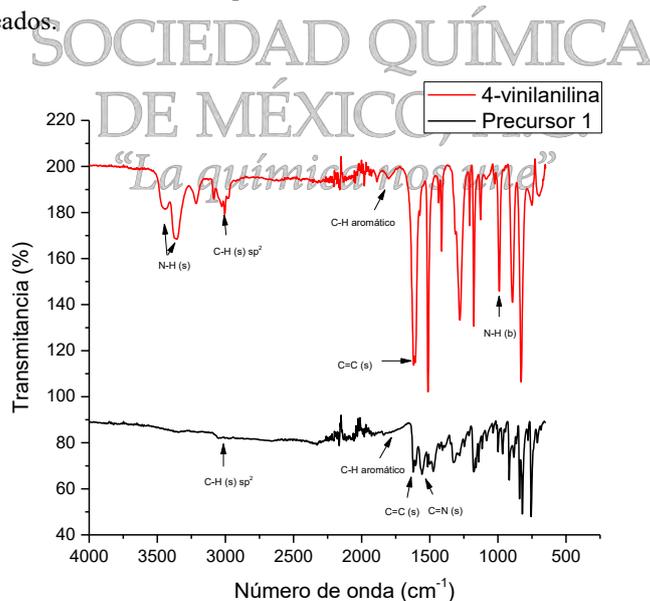


Figura 2. Espectro de FT-IR de 4-vinilanilina y precursor 1.

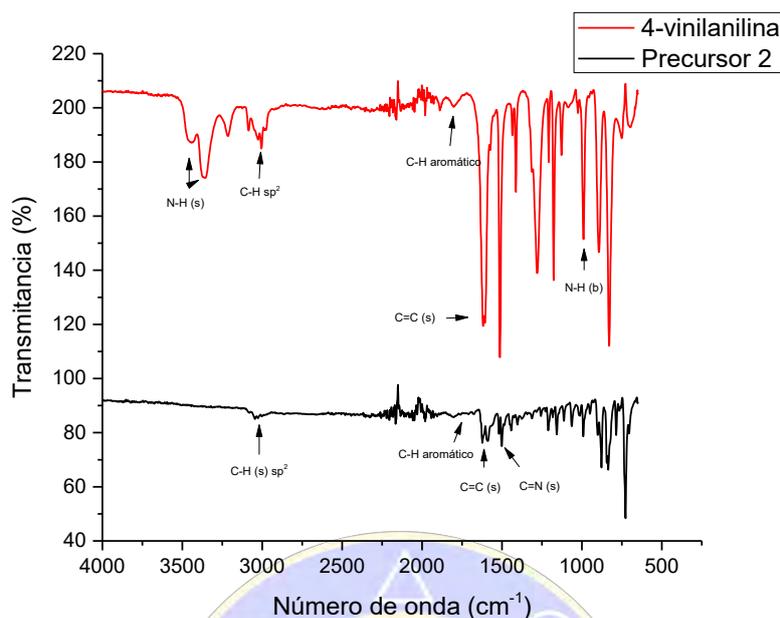


Figura 3. Espectro de FT-IR de 4-vinilanilina y precursor 2.

Una vez obtenidos los oligómeros de PET y los fluoróforos sintetizados, de manera preliminar se realizaron los injertos vía radicales libres, mostrando que después de ser injertados se conserva la fluorescencia, lo que nos permitirá determinar sus propiedades fotofísicas y estudiar su potencial aplicación como sensor fluorescente.

Conclusiones

Se obtuvieron dos nuevos fluoróforos a partir de la reacción de condensación entre 4-vinilanilina y los compuestos 2-hidroxi-1-naftaldehído y 9-antracenaldehído con rendimiento de 99.3% y 82.3% respectivamente. La caracterización estructural de los productos de reacción se llevó a cabo por espectroscopía de FT-IR y RMN ^1H , lo cual indicó la presencia del grupo imino ($-\text{CH}=\text{N}-$) y por lo tanto la obtención del producto deseado. La degradación del PET vía glicólisis dio como resultado la presencia de oligómeros de PET con masa molecular promedio de entre 1119.23 a 1463.27, los cuales se utilizaron como soporte para el injerto vía radicales libres de los fluoróforos obtenidos.

Referencias

- [1] Wu, D., Sedgwick, A. C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J., & James, T. D. (2017). Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chem. Soc. Rev.*, 46(23).
- [2] Wei T. B., Cheng X. B., Li H., Lin Q., Yao H., Zhang Y. M., A simple dual-channel sensor for detecting cyanide in water with high selectivity and sensitivity, *Supramol. Chem.* 28 (2016) 913–920.
- [3] Srivastava, P., Razi, S. S., Ali, R., Gupta, R. C., Yadav, S. S., Narayan, G., & Misra, A. (2014). Selective naked-eye detection of Hg^{2+} through an efficient turn-on photoinduced electron transfer fluorescent probe and its real applications. *Analytical Chemistry*, 86(17), 8693–8699.
- [4] Amao, Y., & Komori, T. (2005). Optical CO_2 sensor of the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein in poly (isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene. *Talanta*, 66, 976–981.
- [5] Lee, D., Kim, S. & Hong J. (2004). A fluorescent pyrophosphate sensor with high selectivity over ATP in water *Angew. Chem.* 43, 4777–4780.

[6] Merrild, H., Larsen, A. W., & Christensen, T. H. (2012). Assessing recycling versus incineration of key materials in municipal waste: The importance of efficient energy recovery and transport distances. *Waste Management*, 32(5), 1009–1018.

[7] Nikles, D. E., & Farahat, M. S. (2005). New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(1), 13–30.

[8] Zhao, L., Xie, S., Song, X., Wei, J., Zhang, Z., & Li, X. (2017). Ratiometric fluorescent response of electrospun fibrous strips for real-time sensing of alkaline phosphatase in serum. *Biosensors and Bioelectronics*, 91(1), 217–224.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Diseño, Síntesis y Predicción teórica del comportamiento optoelectrónico de las isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas

Melchor Solís Santos, Rodrigo Morales Cueto, Mario Ordoñez Palacios.

Centro de Investigaciones Químicas-IIQBA. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

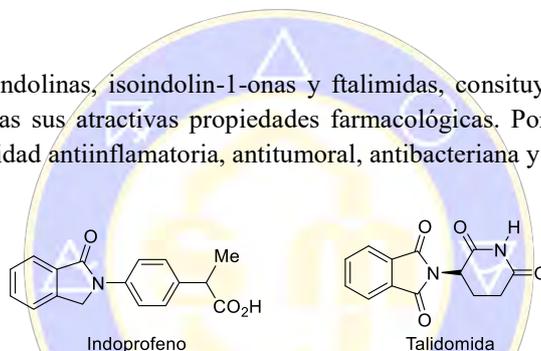
Av. Universidad 1001. 62209. Cuernavaca, Morelos, México

melchor.soliss@uaem.edu.mx ; rmcueto@uaem.mx ; palacios@uaem.mx

En este trabajo de investigación se diseñaron y sintetizaron isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas mediante procesos eficientes, simples y suaves, a partir de diferentes aminobenzoatos de metilo, obteniéndose los respectivos productos con buenos rendimientos. Sus propiedades fotofísicas se estudiaron mediante espectros de absorción y fluorescencia en soluciones de acetonitrilo y metanol, exhibiendo una fuerte fluorescencia azul, con buenos rendimientos cuanticos. Además, se realizaron cálculos teóricos para identificar los orbitales involucrados en el fenómeno de fluorescencia.

Introducción

Compuestos como las isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas, constituyen una clase interesante de compuestos orgánicos dadas sus atractivas propiedades farmacológicas. Por ejemplo, el indoprofeno y ftalidomida muestran actividad antiinflamatoria, antitumoral, antibacteriana y antihipertensiva.¹

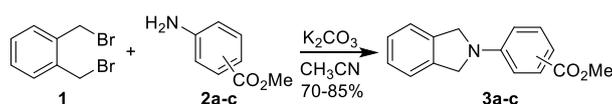


Además, las isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas se utilizan como intermediarios en la síntesis de compuestos bioactivos más complejos, que no solo pueden ser utilizados como fármacos, sino también pueden actuar como sensores o biomarcadores.² Con base en lo anterior, se han desarrollado diferentes métodos para la preparación de estos heterociclos; sin embargo, algunos de estos métodos sufren inconvenientes, incluyendo tiempos largos de reacción, altas temperaturas, rendimientos insatisfactorios y el uso de reactivos caros y/o tóxicos.

Resultados y discusión

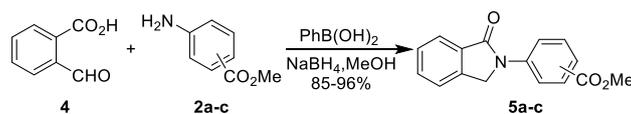
De acuerdo a la creciente necesidad en el desarrollo de nuevos métodos para la preparación de compuestos con propiedades farmacológicas y que además presenten versatilidad a diferentes aplicaciones, en este trabajo se describen métodos eficientes y sostenibles para la síntesis de isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidas.

Para la síntesis de las isoindolinas, inicialmente se hizo reaccionar el α,α -dibromoxileno **1** con el correspondiente *o*, *m* y *p*-aminobenzoato de metilo **2a-c** y K_2CO_3 , obteniéndose los compuestos **3a-c** con buenos rendimientos globales (Esquema 1).



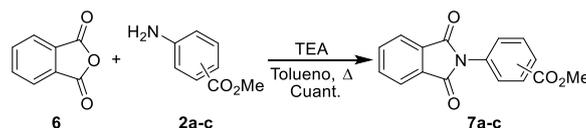
Esquema 1.

Por otro lado, la reacción del ácido 2-formilbenzoico **4** con *o*, *m* y *p*-aminobenzoato de metilo **2a-c**, con $NaBH_4$ y cantidades catalíticas de ácido fenilborónico³ en metanol, proporcionó las isoindolin-1-onas **5a-c** con excelentes rendimientos (Esquema 2).



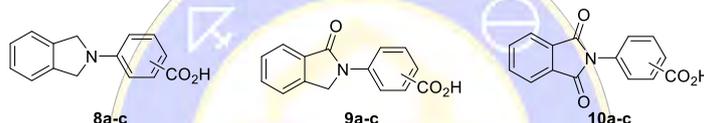
Esquema 2.

Adicionalmente, la reacción del anhídrido ftálico **6** y *o*, *m* o *p*-aminobenzoatos de metilo **2a-c** y TEA en tolueno a reflujo, proporcionó las ftalimidias **7a-c** con un rendimiento cuantitativo (Esquema 3).



Esquema 3.

La reacción de saponificación de los ésteres condujo a las isoindolinas **8a-c**, isoindolin-1-onas **9a-c** y ftalimidias **10a-c**, con excelentes rendimientos (Esquema 4).



Esquema 4.

Una vez obtenidos los compuestos, se llevó a cabo el estudio de sus propiedades fluorescentes, observándose una emisión en la región del azul (450-500nm) para los 18 compuestos, además se calculó el rendimiento cuántico utilizando como disolvente MeOH, concluyendo que son de buenos a excelentes rendimientos para las isoindolinas e isoindolin-1-onas, mientras que para las ftalimidias los rendimientos cuánticos fueron bajos. Conjuntamente se llevó a cabo la predicción *in silico* de sus propiedades optoelectrónicas, utilizando el programa Gaussian, las moléculas se sometieron a una serie de cálculos TDDFT utilizando un nivel de cálculo B3LYP-6-311++Gdp, calculando la función de onda molecular y a partir de ahí obtener una serie de propiedades atómicas y moleculares, de esta manera el programa arrojó como resultados las posibles conformaciones de las moléculas y su posible distribución de los orbitales en estado HOMO-LUMO (Imagen 1).



Imagen 1.

Conclusión

Se logró desarrollar un método sostenible, eficiente y práctico para la síntesis de isoindolinas, isoindolin-1-onas y ftalimidias, en todos los casos con buenos rendimientos químicos. Se evaluaron las propiedades fluorescentes de los compuestos, encontrando que las isoindolin-1-onas pueden ser los mejores candidatos para ser utilizados como fluoróforos extrínsecos debido a su estabilidad y su alto rendimiento cuántico. La presencia de carbonilos en la molécula y la posición del ácido carboxílico influye en la intensidad de la fluorescencia afectando el rendimiento cuántico, observándose un aumento para las *orto*-idoindolin-1-ona en comparación a la *para*-. Se llevó a cabo la predicción de sus propiedades de fluorescencia *in silico*,

logrando observar el posible comportamiento que tienen los compuestos cuando ocurre el fenómeno de fluorescencia.

Bibliografía

¹ (a) Ye, X.; Sun, Y.; Chen, Z.; Lu, S. *Med. Chem.* **2016**, *12*, 613–620. (b) Breytenbach, J. C.; van Dyk, S.; van den Heever, I.; Allin, S. M.; Hodgkinson, C. C.; Northfield, C. J.; Page, M. I. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, *10*, 1629-1631; (c) Barnes K. D.; Chen, P.; Chang, Y.; Lewis, R. M.; Manley, C. M.; Mayhew, N. J.; Steffke, S. H.; Wang, G.; Wang, Y.; Yang, Y.-L. A.; Lippert III, J. W. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 67-72.

² Zhang, T. L.; Han, B. H. *Langmuir* **2010**, *26*, 8893-8900.

³ (a) Tibhe, G. D.; Bedolla-Medrano, M.; Cativiela, C.; Ordóñez, M. *Synlett* **2012**, *23*, 1931-1936; (b) Hernández-Fernández, E.; Ordóñez, M. *Synlett* **2014**, *25*, 1145-1149.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis de cromonas 2-alquilsustituidas con potencial actividad antifúngica

Gabriel Vázquez Lira¹, Aarón Mendieta Moctezuma¹, Nemesio Villa Ruano², María del Carmen Cruz López¹, Fabiola Eloisa Jiménez Montejo¹, Joaquín Tamariz Mascarua³ eagle_vl@hotmail.com

¹ Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional

² Universidad de la Sierra Sur

³ Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional

Resumen

Las cromonas 2-alquilsustituidas **4**, **9-12** fueron obtenidas vía reacción Vilsmeier-Haack de las 2-hidroxiaril cetonas **1** y ariloxicetonas **5-8**, fue valorada su actividad inhibitoria sobre dos hongos filamentosos (*Fusarium oxysporum* y *Rhizoctonia sp*) y 14 especies de *Candida albicans* entre ellas ATCC®90028™ sensible a fluconazol y ATCC®10231™ resistente al fluconazol, anidulafungina, voriconazol e itraconazol. Las cromonas **4c-e** presentaron moderada actividad antifúngica sobre la cepa ATCC®90028™ (CMI de 75.6, 70.5 y 83.1 µ/mL, respectivamente), siendo la cromona **4d** la que presentó el mayor efecto sobre esta cepa de *Candida*, convirtiéndose en una molécula modelo para el diseño de nuevos fármacos antifúngicos.

Introducción

Las enfermedades microbianas infecciosas presentan un grave problema a nivel mundial, sobresaliendo las infecciones desencadenadas por el rápido incremento de patógenos resistentes a múltiples fármacos, este tipo de patologías han alcanzado un nivel alarmante si lo asociamos al incremento de enfermedades depresoras del sistema inmunológico como el cáncer o incluso el mismo estrés. *Candida albicans* es una levadura comensal inofensiva y común en los seres humanos en condiciones normales, pero esta situación cambia en personas inmunológicamente comprometidos, causando infecciones en mucosa, vaginitis e infecciones en torrente sanguíneo convirtiéndose en un problema de salud pública. Existen reportes de su resistencia hacia los fármacos orales más potentes, como el fluconazol.¹⁻³ La gran similitud entre las células humanas y fúngicas resulta ser una gran barrera, ya que los antifúngicos deben ser selectivos a la célula patógena y no de la célula humana, por lo que el diseño y síntesis de nuevos agentes antimicrobianos potentes y selectivos resulta de interés y necesario. Las cromonas son compuestos heterociclos oxigenados con un anillo γ -pirona benzoanelado (benzo-4-pirona) se encuentran ampliamente distribuidos en las plantas⁴, exhiben un amplio espectro de actividades biológicas entre las que se encuentran: antimicrobiana, citotóxica, antioxidante, antiviral, antidiabética y antiinflamatoria⁵⁻⁶, la gran versatilidad de actividades biológicas les confiere un gran potencial para el desarrollo de nuevos compuestos con propiedades farmacológicas diversas. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar cromonas 2-alquilsustituidas y evaluar su actividad antifúngica por el método de microdilución.

Materiales y métodos

Síntesis de cromonas 2-alquilsustituidas

Las cromonas **4a-e** se obtuvieron por reacción tipo Vilsmeier-Haack a partir de las 2-hidroxiaril cetonas **1a-e** empleando DMADMF. Se realizó una alquilación de Williamson de las 2-hidroxiaril cetonas **2-3**, empleando α -halocarbonilos obteniéndose las ariloxicetonas **5-8**, con moderados a excelentes rendimientos (60-90%). Posteriormente, en presencia de DMADMF se prepararon los acrilatos de dimetilaminocromonas **9-12**, con buenos rendimientos (Esquema 1)⁴.

Actividad antifúngica

Se evaluó la actividad antifúngica *in vitro* de las cromonas **4**, **9-12** contra los hongos filamentosos *Fusarium oxysporum* y *Rhizoctonia sp*; y la levadura *Candida albicans* empleando el método de microdilución M38-A descrito por CLSI (M-27-A3). El ensayo se llevó a cabo en microplacas de 96 pozos usando el medio RPMI 1640 con MOPS (ácido 3-(*N*-morfolin)propan sulfónico)⁷ usando Resazurina como indicador de

viabilidad celular (Tabla 1). Posteriormente, se evaluaron los compuestos **4c-e** contra 12 cepas silvestres y se compararon con Fluconazol (Tabla 2). Los ensayos se realizaron por quintuplicado tres veces para cada cepa y los valores de la Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) se expresaron en microgramos por mililitro

Discusión de resultados

Inicialmente se evaluaron las cromonas **4**, **9-12** contra *C. albicans*, *F. oxysporum* y *Rhizoctonia sp.* encontrando que solamente las cromonas **4c-e** presentaron efecto contra *C. albicans*. La resazurina es un colorante redox que muestra cambios colorimétricos y fluorométricos relacionados a la actividad metabólica celular (color azul a rosa si hay viabilidad celular), permitiendo observar que las cromonas actúan de manera similar a fluconazol como funguicida.⁷ Posteriormente, la evaluación de las cromonas activas **4a-e** sobre la cepa *C. albicans* resistente a fluconazol (ATCC-10231) y 12 cepas silvestres, mostró que tienen efecto citotóxico sobre *C. albicans*, siendo mayor el efecto de **4d**, por lo que se observó que la presencia de grupos metoxilo en posición *orto* y la longitud de una cadena alifática hidrofóbica favorece la actividad antifúngica contra cepas de *C. albicans*.

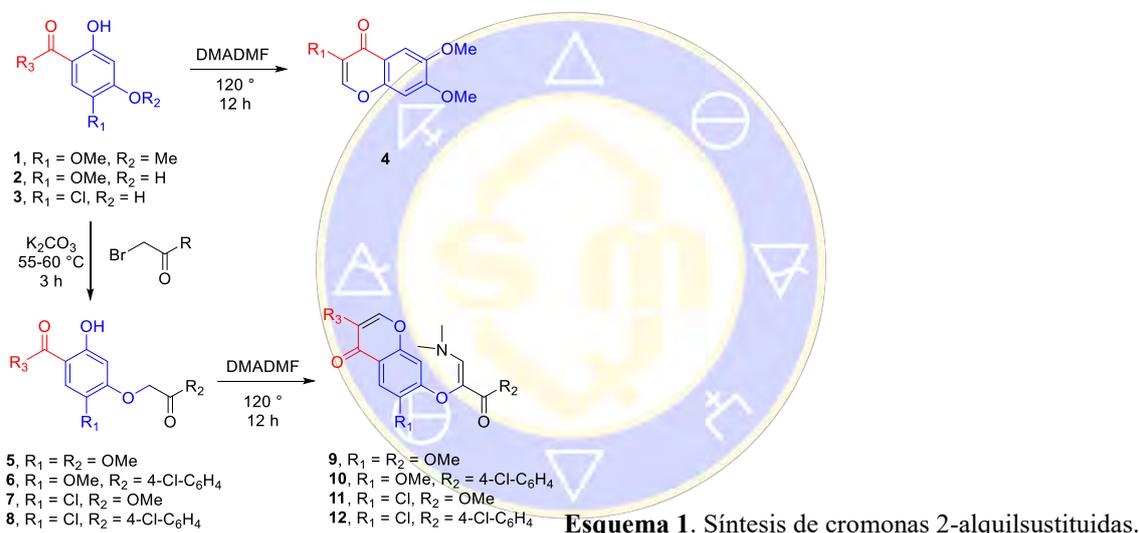
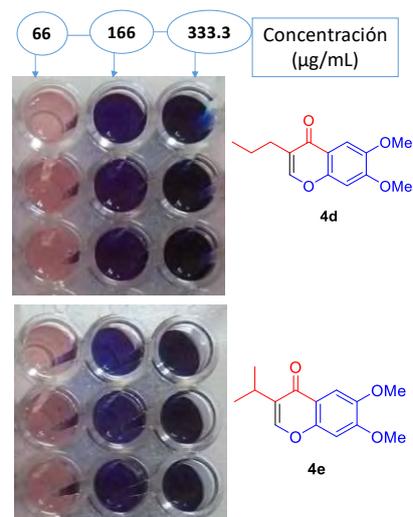


Tabla 1. Efecto de **4**, **9-12** (CML, µg/mL) sobre hongos filamentosos.

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Rhizoctonia sp.</i>
4a (67%)	CHO	---	---	>250	>250
4b (96%)	Me	---	---	>250	>250
4c (98%)	Et	---	---	>250	>250
4d (99%)	Pr	---	---	>250	>250
4e (98%)	<i>i</i> -Pr	---	---	>250	>250
9a (48%)	OMe	OMe	Me	>250	>250
9b (65%)	OMe	OMe	Et	>250	>250
10a (82%)	OMe	4-Cl-C ₆ H ₄	CHO	>250	>250
10b (73%)	OMe	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	>250	>250
10c (94%)	OMe	4-Cl-C ₆ H ₄	Et	>250	>250
10d (67%)	OMe	4-Cl-C ₆ H ₄	Ph	>250	>250
11a (91%)	Cl	OMe	Me	>250	>250
11b (71%)	Cl	OMe	Et	>250	>250
12a (82%)	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	Me	>250	>250

Tabla 2. Efecto de 4c-e ($\mu\text{g/mL}$) sobre cepas de *Candida*.

Cepa	4c	4d	4e	Fluconazol
ATCC®90028™	75.6	70.5	83.1	0.94
ATCC®10231™	310.3	287.2	184	71.6
1	132.2	74.8	184.2	0.89
2	100.4	84.7	155.7	0.8
3	124.1	88.9	259.5	4.7
4	85.2	73.9	157.5	1.6
5	110.1	95.4	99.6	0.9
6	129.4	87.5	195.6	2.1
7	77.2	70.4	86.9	2.6
8	122.9	115.3	201.2	0.99
9	167.4	99.1	178.3	0.78
10	84.8	72.3	137.5	0.96
11	99.2	84.5	145.5	0.79
12	125.6	86.2	135.8	0.83



Conclusiones

Se prepararon las cromonas **4**, **9-12**, vía reacción Vilsmeier-Haack de las 2-hidroxiaril cetonas **1** y ariloxicetonas **5-8** con buenos rendimientos. Las cromonas **4c-e** presentaron actividad antifúngica contra *C. albicans* mostrando un efecto citotóxico similar al fluconazol, siendo el compuesto **4d** el de mayor actividad.

Bibliografía

1. Cano, P. A.; Islas-Jacome, A.; Rangel-Serrano, A.; Anaya-Velázquez, F.; Padilla-Vaca, F.; Trujillo-Esquivel, E.; Ponce-Noyola, P.; Martínez-Richa, A.; Gámez-Montaña, R. (2015). *In vitro* studies of chromones-Tetrazoles against pathogenic Protozoa, Bacteria, and fungi. *Molecules*. 20, 12436-12449.
2. Cannon, R. D.; Lamping, E.; Holmes, A. R.; Niimi, K.; Tanabe, K.; Niimi, M.; Monk, B. C. (2007). *Candida albicans* drug resistance-another way to cope with stress. *Microbiology*. 153, 3211-3217.
3. Berkow, E. L.; Lockhart, S. R. (2017). Fluconazole resistance in *Candida* species: a current perspective. *Infection and Drug Resistance*. 10, 237-245.
4. Gaspar, A.; Matos, M. J.; Garrido, J.; Uriarte, E.; Borges, F. (2014). Chromone: A valid scaffold in Medicinal Chemistry. *Chemical Reviews*. 114, 4960-4992.

5. Dofe, V. S.; Sarkate, A. P.; Lokwani, D. K.; Shinde, D. B.; Kathwate, S. H.; Gill, C. H. (2017). Novel O-Alkylated chromones as antimicrobial agents: Ultrasound mediated synthesis, molecular docking and ADME prediction. *Heterocyclic Chemistry*. 54, 2678-2685.
6. Sarker, S. D.; Nahar, L.; Kumarasamy, Y. (2007). Microtitre plate-based antibacterial assay incorporating resazurin as an indicator of cell growth, and its application in the *in vitro* antibacterial of phytochemicals. *Methods*. 42, 321-324.



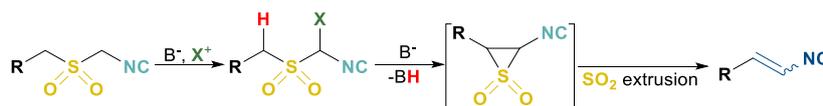
SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Stereoselective Synthesis of Alkenylisonitriles through Ramberg-Bäcklund olefination

 Octavio Adrián Valle González^a, Jesús Armando Luján Montelongo^{a*}

¹Departamento de Química, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México, México. jalujanm@cinvestav.mx

A new method for the preparation of alkenylisonitriles using sulfonylmethylisocyanides as building blocks is being developed. The key chemistry consists on a one-pot α -halogenation followed by SO₂ extrusion following a Ramberg-Bäcklund olefination.



Abstract: A new method for the preparation of alkenylisonitriles using sulfonylmethylisocyanides as building blocks is being developed. The key chemistry consists on a one-pot α -halogenation followed by SO₂ extrusion (Ramberg-Bäcklund olefination).

In the present time, a variety of isonitrile products is available, both synthetic and natural; however, their study began more than 150 years ago.¹ In some cases, alkenyl groups are found conjugated to the isocyanato group, converting them properly into alkenylisonitriles. The first alkenylisonitrile found in the literature is the antibiotic Xantocillin, isolated from cultures of *Penicillium notatum*.^{2,3} Other examples of alkenylisonitriles with biological activity are: the antibiotics MK 4588⁴ and axisonitrile-4,⁵ in addition to the antimalarial (-) - (1S, 5S, 8R) - 2-isocyanoclovane,⁶ among others.

Due to their ambiphilic reactivity, isonitriles can be used in a wide range of reactions, such as: polymerizations,⁷ cycloadditions,⁸ highly functionalized heterocyclic syntheses,⁹ and in multicomponent reactions.^{10,11} However, although the alkenyl isonitrile motif is transcendental due to its presence in naturally occurring compounds with biological activity, applications using their olefinic component in cycloaddition reactions, radicals, conjugate additions of the Michael type and others, has been barely explored.^{12,13}

Although there are methodologies for the preparation of simple isonitriles,¹⁴⁻¹⁹ seldom are the preparative methods of alkenylisonitriles. Many of them are not stereoselective and tend to have moderate to low yields. Among those, Baldwin and Yamaguchi obtained alkenylisonitriles by isocyanate-ionization of alkenes.²⁰ Also, the reductive formylation of oximes using titanium acetate and formic-acetic anhydride gives as product an *N*-formylenamine, then subjected dehydration conditions to yield alkenylisonitriles.²¹ The deselenylation of selenocarbamates and subsequent dehydration of the resulting formamide has also

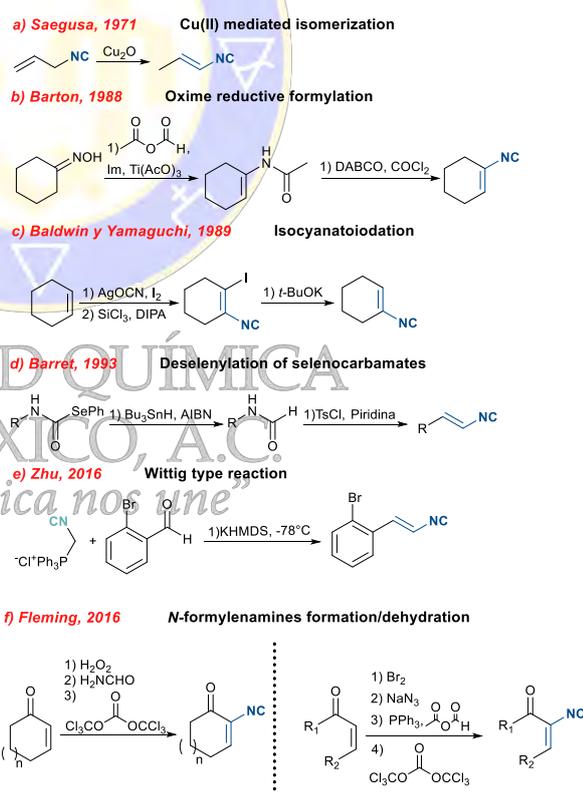


Figure 1. Some methodologies for obtaining alkenylisonitriles

been proposed,²² in addition to the copper-mediated isomerization of allylisonitriles.²³ Among the most efficient methodologies for the preparation of alkenylisonitriles, is the opening of 5 and 6 member epoxyketones resulted in *N*-formylenamines, which were dehydrated to give the respective isonitriles.¹² In the same work, *N*-formylenamines can be prepared by treatment of a β -unsaturated bromoketone with sodium azide, followed by Staudinger reduction.

In this work, we propose “double-acidic” isocyano methyl sulfones as useful precursors of alkenylisonitriles, through a Ramberg-Bäcklund olefination (Figure 1a). The access these building blocks is facilitated by a simple sequence reported 3 years ago by our group.²⁴ This method enable the access to structural diverse methylenesulfonylmethyl isocyanides. In addition, this methodology will also allow us to perform a ring closure / contraction process with the alkenylisonitrile function installed for later functionalizations (Figure 1b).

The first experimental incursions were tested on the probe benzyl sulfonylmethylisocyanide, using DBU as base, and carbon tetrabromide as the electrophilic halogen source (Figure 1c). Under these conditions, the alkenylisonitrile product was obtained as a mixture of isomers with a 24% yield (Figure 3). ¹H-NMR analyses of the crude reaction gave clearly insight on the relationship between the stereoisomers: the *Z* isomer was preferred in a 3:1 ratio, and traces of starting material were observed. Optimization through solvent screening, suggested a relationship between solvent and stereoselectivity.

Protic solvents such as methanol biased stereoselectivity towards the *Z*-isomer; conversely, non-protic solvents directed the reaction to the *E*-isomer. The overall yield of the reaction using other solvents, showed efficiency enhancement. Of the non-protic solvents, THF gave the best results (**Table 1**). In addition to DBU, other bases were tested to evaluate the effect that these could have on the reaction, mainly on

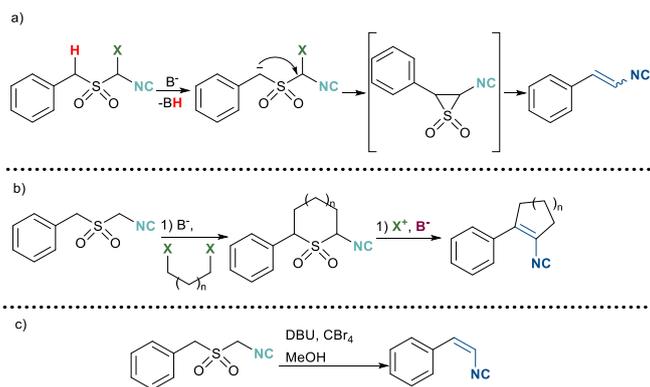


Figure 2. a) Synthesis of alkenylisonitriles by a Ramberg-Bäcklund olefination, b) Synthesis of alkenylisonitrile-substituted carbocycles, and c) Early conditions for Ramberg-Bäcklund olefination.

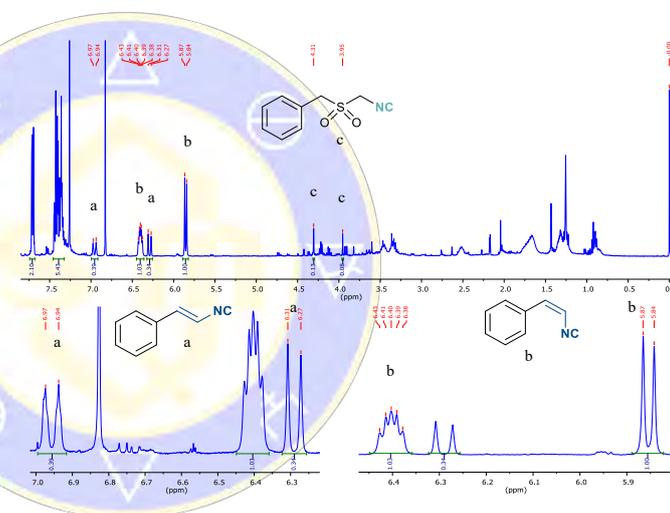


Figure 3. Characteristic signals of olefination products, a) *E* isomer, b) *Z* isomer, c) starting material signals.

Solvent	Yield (%)	<i>Z</i> : <i>E</i>
DCM	32	1:7
THF	37	1:8
2-MeTHF	17	1:10
MeCN	19	1:15
MeOH	24	5.5:1
DMSO	14	1:5
DMF	29	1:5
Glycerol	-	-

Table 1. Reaction performance according to the solvent.

stereoselectivity. None of the tested bases turned out to be superior to DBU, including some being inefficient to yield any product.

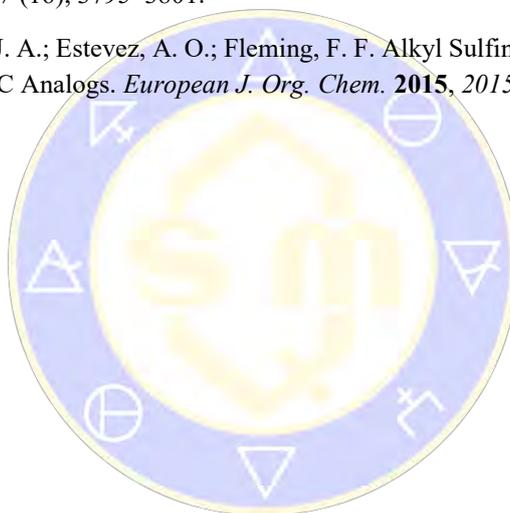
In the present time we continue screening the olefination with different substrates, both cyclic and acyclic and optimizing the conditions to improve stereoselectivity.

References

- (1) Lieke, W. Ueber Das Cyanallyl. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 112 (3), 316–321.
- (2) Hagedorn, I.; Tonjes, H. Konstitutionsaufklärung von Xanthocillin — Einem Neuen Antibioticum. *Pharmazie* **1957**, 12, 567.
- (3) Rothe, W. Vorläufige Mitteilung Über Eine Neues Antibiotikum. *Pharmazie* **1950**, 5 (5), 190.
- (4) Itoh, J.; Takeuchi, Y.; Gomi, S.; Inouye, S.; Mikawa, T.; Yoshikawa, N.; Ohkishi, H. MK4588, a New Antibiotic Related to Xanthocillin. *J. Antibiot. (Tokyo)*. **1990**, 43 (5), 456–461.
- (5) Iengo, A.; Mayol, L.; Santacroce, C. Minor Sesquiterpenoids from the Sponge Axinella Cannabina. *Experientia* **1977**, 33 (1), 11–12.
- (6) White, A. M.; Pierens, G. K.; Skinner-Adams, T.; Andrews, K. T.; Bernhardt, P. V.; Krenske, E. H.; Mollo, E.; Garson, M. J. Antimalarial Isocyanide and Isothiocyanate Sesquiterpenes with Tri- and Bicyclic Skeletons from the Nudibranch Phyllidia Ocellata. *J. Nat. Prod.* **2015**, 78 (6), 1422–1427.
- (7) Arshady, R.; Zecca, M.; Corain, B. Polymeric Isocyanides: Synthesis, Properties and Applications. *React. Polym.* **1993**, 20 (3), 147–173.
- (8) Stöckmann, H.; Neves, A. A.; Stairs, S.; Brindle, K. M.; Leeper, F. J. Exploring Isonitrile-Based Click Chemistry for Ligation with Biomolecules. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9 (21), 7303–7305.
- (9) Zhang, B.; Studer, A. Recent Advances in the Synthesis of Nitrogen Heterocycles via Radical Cascade Reactions Using Isonitriles as Radical Acceptors. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (11), 3505–3521.
- (10) Passerini, M. No Title. *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, No. 51, 126–129.
- (11) Ugi, I.; Steinbrückner, C. Über Ein Neues Kondensations-Prinzip. *Angew. Chemie* **1960**, 72 (7–8), 267–268.
- (12) Chao, A.; Lujan-Montelongo, J. A.; Fleming, F. F. Isocyanide Enones: Addition-Cyclization Cascade to Oxazoles. *Org. Lett.* **2016**, 18 (13), 3062–3065.
- (13) Chepyshev, S. V.; Lujan-Montelongo, J. A.; Chao, A.; Fleming, F. F. Alkenyl Isocyanide Conjugate Additions: A Rapid Route to γ -Carbolines. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56 (15), 4310–4313.
- (14) Jackson, H. L.; McKusick, B. Ethyl Isocyanide. *Org. Synth.* **1955**, 35, 62.
- (15) Shingaki, T.; Takebayashi, M. Reaction of Dichlorocarbene and Primary Amines—preparation of Aromatic Isocyanides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36 (5), 617–617.
- (16) Mukaiyama, T.; Nambu, H.; Okamoto, M. Deoxygenations of Isocyanates and Diphenylketene by Tertiary Phosphites. *J. Org. Chem.* **1962**, 27 (10), 3651–3654.
- (17) Von Eugene, M.; Berthold, N. Eine Neue Umlagerungsreaktion von Aldoxim En. *Naturforsch. B* **1961**, 16, 845.
- (18) Keita, M.; Vandamme, M.; Mahé, O.; Paquin, J.-F. Synthesis of Isocyanides through Dehydration

of Formamides Using XtalFluor-E. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56 (2), 461–464.

- (19) Creedon, S. M.; Crowley, H. K.; McCarthy, D. G. Dehydration of Formamides Using the Burgess Reagent: A New Route to Isocyanides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 0 (6), 1015–1018.
- (20) Baldwin, J. E.; Yamaguchi, Y. A Facile Route to Vinyl Isocyanides. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30 (25), 3335–3338.
- (21) Barton, D. H.; Bowles, T.; Husinec, S.; Forbes, J. E.; Llobera, A.; Porter, A. E.; Zard, S. Z. Reductive Formylation of Oximes; an Approach to the Synthesis of Vinyl Isonitriles. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29 (27), 3343–3346.
- (22) Barrett, A. G. M.; Kwon, H.; Wallace, E. M. The Conversion of Carboxylic Acids into Isonitriles via Selenium-Phenyl Selenocarbamates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 3 (23), 1760–1761.
- (23) Saegusa, T.; Murase, I.; Ito, Y. Synthetic Reactions by Complex Catalysts-XXI. Copper Catalyzed Reactions of Allyl Isocyanide. Isomerization and Reactions with Amide, Amine and Alcohol. *Tetrahedron* **1971**, 27 (16), 3795–3801.
- (24) Lujan-Montelongo, J. A.; Estevez, A. O.; Fleming, F. F. Alkyl Sulfinates: Formal Nucleophiles for Synthesizing TosMIC Analogs. *European J. Org. Chem.* **2015**, 2015 (7), 1602–1605.

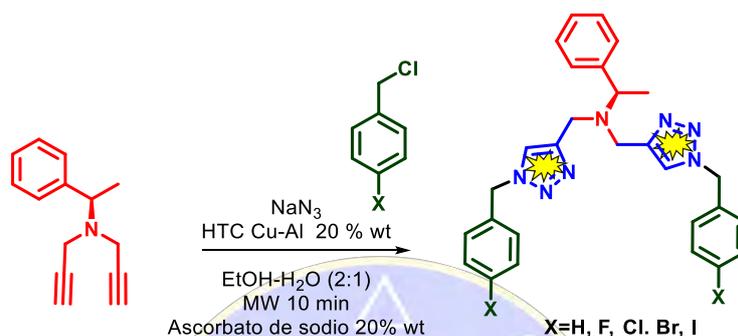


SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis One Pot de Bis-Triazoles Como Posibles Ligandos Estabilizadores en Catálisis

Cortezano Arellano Omar, Velázquez Vargas Denisse, Ángeles Beltrán Deyanira & Negrón Silva Guillermo Enrique*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

gns@correo.azc.uam.mx

Mediante el uso de la “Química Click” se reporta la síntesis de bis-triazoles a través de la catálisis heterogénea empleando una hidrotalcita Cu-Al de fácil elaboración. Los productos obtenidos se sintetizaron en buenos rendimientos y mostraron ser estables a partir de productos de partida simples y comerciales.

Introducción

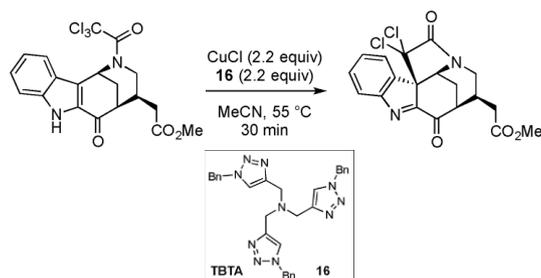
El descubrimiento realizado por Sharpless, Fokin y Meldal hace poco más de una década sobre la cicloadición azida-alquino catalizada por cobre para formar triazoles o también referido como “Click Triazol”, ha tenido una infinidad de aplicaciones en diversas áreas de la química.^{xi}

Recientemente se han reportado algunos métodos disponibles para su preparación incluyendo la reacción entre arilazidas con β -ceto éster y sales de sodio,^{xiii} involucrando enamidas^{xiii} o empleando sistemas de flujo continuo.^{xiv} A pesar de ello, las reacciones entre azidas y alquinos siguen siendo el método más utilizado para la síntesis de 1,2,3-triazoles. Los triazoles representan un conjunto de compuestos importantes con gran variedad de aplicaciones principalmente en Química Medicinal, por ejemplo, el fluconazol **1** es un antifúngico, el tebuconazol **2** que exhibe también propiedades antimicóticas y que además se utiliza como plaguicida; así como la ribavirina **3** que se destina como agente antiviral (Figura 1).^{xv}



Figura 1

A pesar de la gran relevancia que tienen a nivel medicinal, actualmente han atraído el interés de la química de coordinación de estos heterociclos ya que los fragmentos triazólicos pueden actuar como ligandos estabilizadores de Cu,^{xvi} en la transferencia asimétrica de hidrógeno (ATH) de cetonas con Ru^{xvii} o incluso en la transferencia de átomo y ciclaciones radicalarias (ATRC)^{xviii} para la construcción enantioselectiva del núcleo pentacíclico principal de ciertos alcaloides indólicos complejos.^{xix} (Esquema 1)



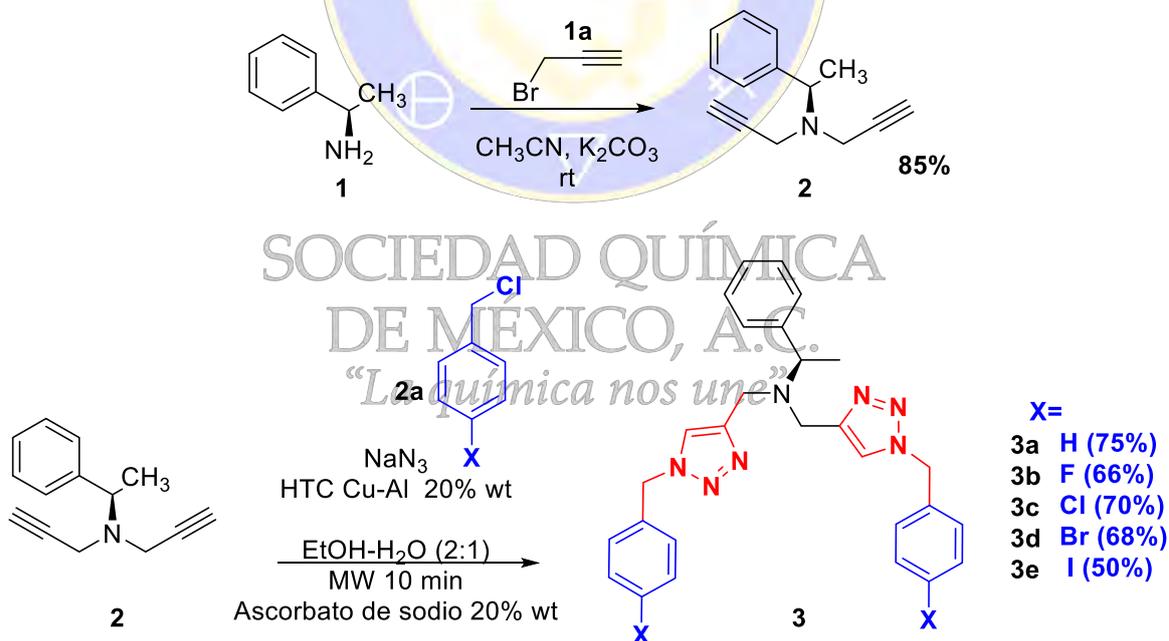
Esquema 1

Con base en lo anterior, surge la necesidad de desarrollar nuevos ligantes de rápida elaboración con propiedades estéricas y electrónicas diferentes, además de que sean robustos y tolerantes hacia diversos grupos funcionales para que puedan ser utilizados en el área de la catálisis.

Resultados

El utilizar productos de partida asequibles, comerciales y de bajo costo, fue uno de nuestros objetivos primordiales para comenzar este proyecto y para llevar a cabo la síntesis de los bis-triazoles, se dipropargiló la (*S*)-(-)- α -Metilbenzylamina **1** con un exceso de bromuro de propargiló **1a** para obtener **2** en buen rendimiento. Posteriormente, se preparó la hidrotalcita (LDH) Cu/Al siguiendo la metodología descrita.^{xx} Después de llevar a cabo diferentes ensayos para optimizar las condiciones de reacción, se realizó la reacción multicomponente entre la amina dipropargilada **2**, NaN_3 y el cloruro de bencilo **2a** empleando en éste último, diferentes sustituyentes en la posición *para* del anillo aromático que estuvieron a nuestro alcance.

De este modo, se logró obtener los compuestos bis-triazoles (**3a-e**) con rendimientos químicos que oscilan de moderados a buenos (50-75%) (Esquema 2).



Esquema 2

Los productos obtenidos son sólidos con apariencia estable y aún están siendo caracterizados por diferentes métodos espectroscópicos. Finalmente, serán evaluados en diferentes transformaciones químicas con la posibilidad de seguir funcionalizando en algunos casos, la posición 4 del anillo aromático para seguir explorando la utilidad en ellos.

Conclusiones

Se logró sintetizar de manera rápida y eficiente derivados bis-triazoles con buenos rendimientos a partir de productos de partida comerciales asequibles. Actualmente su evaluación como ligantes estabilizadores está siendo estudiada y será reportada a su debido curso.

Agradecimientos

Agradecemos las facilidades brindadas por parte de la UAM-Azcapotzalco, al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio Divisional de Microscopia para el desarrollo de este proyecto, así como el apoyo brindado por PRODEP con el folio UAM-PTC-574.

Referencias



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Realidad cuántica en la reducción regioselectiva de benzofuranos 2,3-disustituidos

Arturo Coaviche-Yoval a.cy2@hotmail.com¹, Héctor Luna¹, Ricardo Tovar-Miranda², José G. Trujillo-Ferrara³, Erik Andrade-Jorge³, Cuauhtémoc Pérez-González¹, Ernesto Sánchez-Mendoza¹.

¹Departamento de Sistemas Biológicos, UAM-Xoc. Calz. Del Hueso No. 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán, C.P. 04960, Cd. de México. ²Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Av. Dr. Luis Castelazo Ayala s/n Col. Industrial Animas, C.P. 91190 Xalapa, Ver. México. ³Escuela Superior de Medicina, Instituto Politécnico Nacional, Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n Col. Casco de Santo Tomas, Del. Miguel Hidalgo, C.P. 11340, Cd. de México.

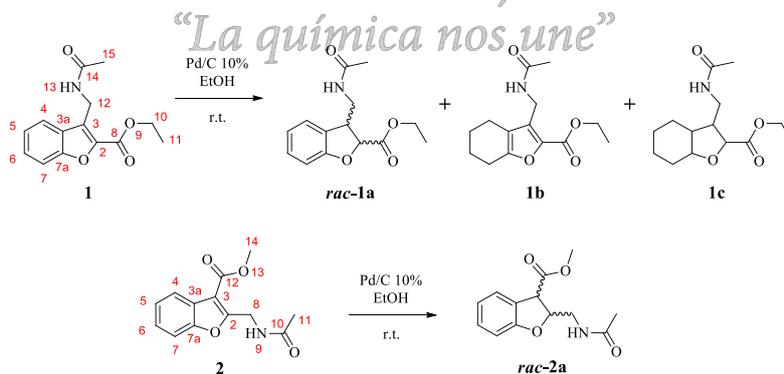
Resumen

Dos benzofuranos 2,3-disustituidos análogos de GABA (**1** y **2**) se sintetizaron para obtener sus correspondientes 2,3-dihidroderivados, a través de la reducción catalítica del doble enlace en el anillo furanoide con Pd/C; la hidrogenación dio subproductos inesperados. Por lo tanto, se realizaron cálculos teóricos de reactividad global y local, basados en el principio HSAB de Pearson, para comprender la regioselectividad en la reducción de los carbonos olefinicos de los compuestos. La blandura local s_x^+ resultó ser el parámetro más útil para explicar la selectividad, ya que demostró el comportamiento electrofílico (ácido blando) de los carbonos olefinicos en estos compuestos. Los cálculos teóricos, RMN, híbridos de resonancia mostraron claramente los sitios en cada compuesto que son más susceptibles a la reducción.

Introducción

Se podría pensar que la hidrogenación del correspondiente benzofurano sería la ruta más directa para la síntesis de 2,3-dihidrobzofuranos, ya que la reacción de hidrógeno con el benzofurano es una simple adición al doble enlace del anillo furanoide para proporcionar 2,3-dihidrobzofuranos.¹ Sin embargo, la hidrogenación de Oxígeno-heterociclos es más difícil que la de Nitrógeno-heterociclos y muchos otros compuestos aromáticos. En el primer caso, el anillo furanoide a menudo sufre una descomposición parcial a 2-etilciclohexanol y β -ciclohexiletil alcohol durante la hidrogenación. Reacciones adicionales pueden conducir a la eliminación de oxígeno hasta la formación de ciclohexanos.¹⁻³

El objetivo del presente estudio fue sintetizar dos benzofuranos 2,3-disustituidos análogos de GABA (**1** y **2**) para obtener sus 2,3-dihidroderivados. Utilizando Pd/C al 10% como catalizador para la reducción del doble enlace C-C α,β -insaturado en el anillo furanoide. La reducción generó productos hidrogenados sorprendentes (Esquema 1). Dado que la razón de este resultado no era evidente, se realizaron cálculos teóricos para intentar comprender la regioselectividad presente en la reducción catalítica de los carbonos olefinicos en las moléculas **1** y **2**. En consecuencia, la reactividad global y local se determinó mediante la teoría funcional de la densidad (DFT).⁴



Esquema 1. Productos de la hidrogenación catalítica de los benzofuranos **1** y **2**.

Resultados

Para optimizar la reducción del doble enlace C-C α,β -insaturado del anillo furanoide en los compuestos **1** y **2**, se llevaron a cabo experimentos con diferentes concentraciones de catalizador y diferente tiempo de

reacción. Los crudos de reacción se analizaron por RMN ^1H (Figura 1 y 2), Las mezclas de reacción fueron purificadas por cromatografía en columna. Los productos aislados fueron caracterizados por sus datos espectroscópicos de RMN.

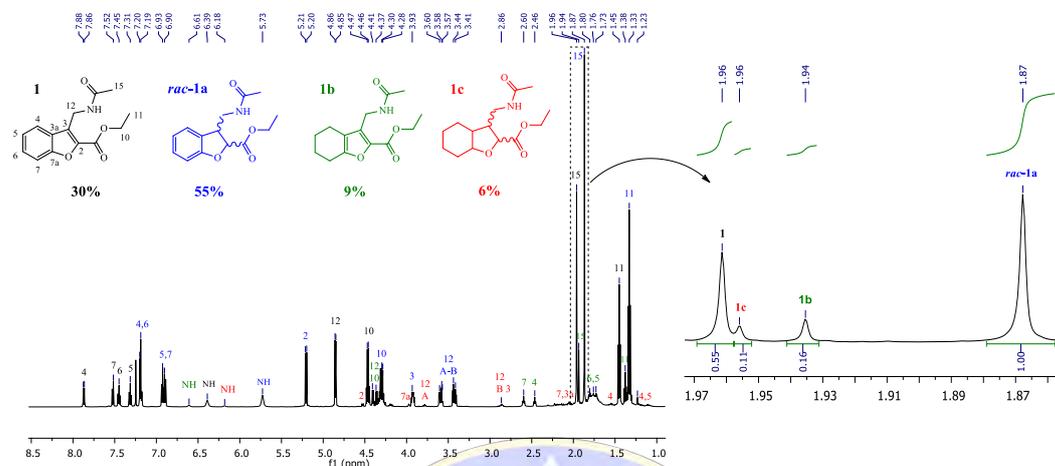


Figura 1. Espectro de RMN ^1H (CDCl₃) de un crudo de reacción: Sustrato (S=1). Relación en peso S/Catal. 1/1. Tiempo 44 h. La concentración en EtOH fue de 0.038M.

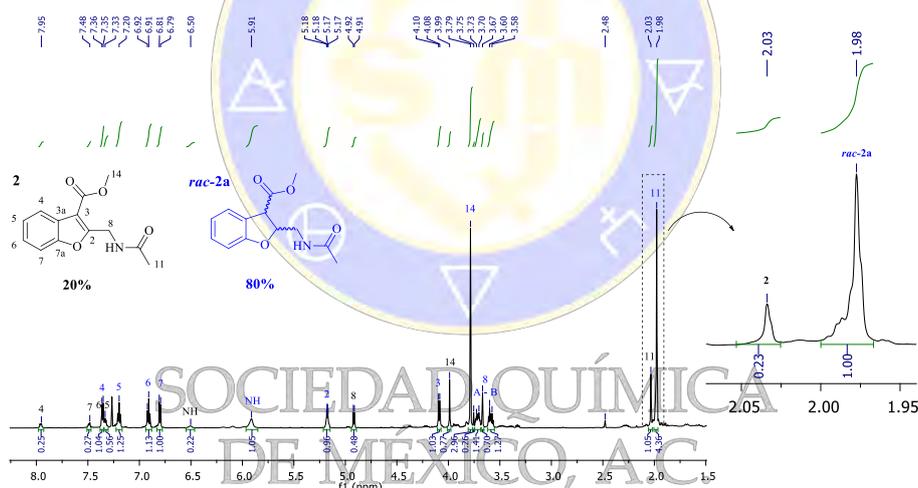


Figura 2. Espectro de RMN ^1H (CDCl₃) de un crudo de reacción: Sustrato (S=2). Relación en peso S/Catal. 1/1. Tiempo 24 h. La concentración en EtOH fue de 0.075M.

Se llevaron a cabo cálculos teóricos mediante DFT para explorar las posibles razones de la susceptibilidad a la reducción de los carbonos olefinicos en **1** y **2**. Por lo tanto, se determinó la reactividad global y local y en consecuencia la regioselectividad de la reducción (Figura 3).

Un aspecto importante del principio HSAB de Pearson es que un nucleófilo tiende a reaccionar con un centro electrófilo que tiene una blandura similar (bases blandas prefieren ácidos blandos).

La blandura local s_x^+ y s_x^- , (Función Fukui f_x^+ y f_x^- multiplicado por la blandura global), proporciona una mejor idea de la reactividad local. La función relevante para la reducción de los carbonos olefinicos en **1** y **2** es la blandura local s_x^+ . Un valor grande de este parámetro en un sitio particular denota electrofilicidad (ácido blando), lo que implica una mayor reactividad hacia un ataque nucleofílico por una base blanda.

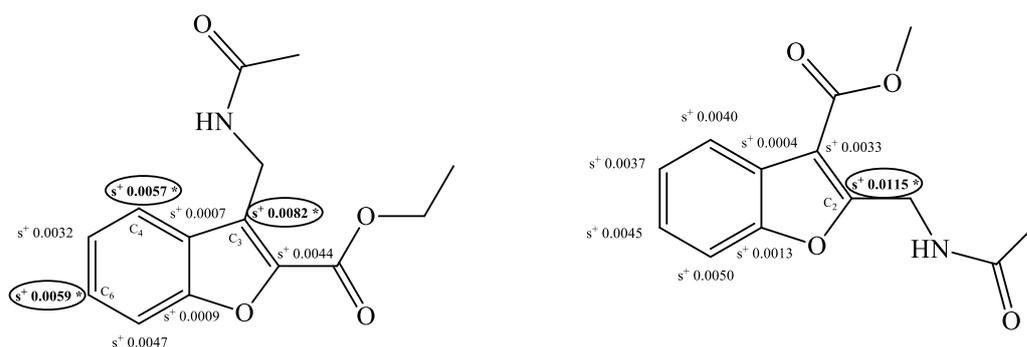
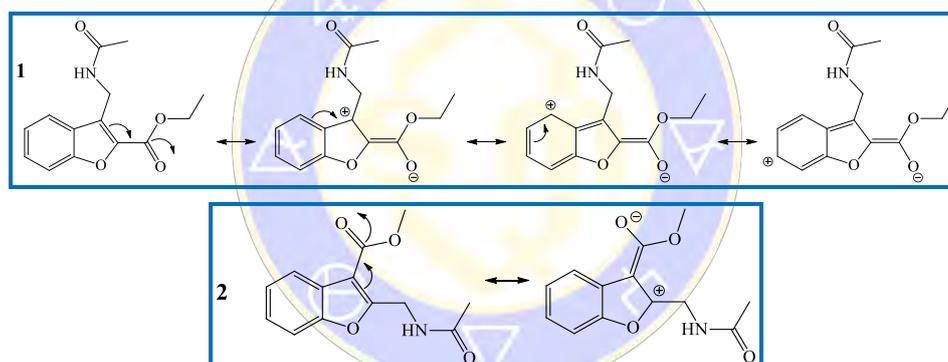


Figura 3. Índices de reactividad local s_x^+ en **1** y **2**. La población electrónica para calcular la Función Fukui se basó en la teoría de átomos en moléculas (AIM).

Como puede apreciarse en la Figura 3, **1** contiene tres carbonos olefinicos con electrofilicidad relativamente alta (C3, C4 y C6), que indican susceptibilidad al ataque nucleófilo y a la consiguiente reducción mediante un hidrógeno polarizado inducido por el catalizador. En **2**, por el contrario, solo un centro de carbono (C2) es susceptible de reducirse. Además, la comparación de las estructuras de resonancia de **1** y **2** (Esquema 2) muestra que los efectos de resonancia que ocurren en **1** no son las mismas en **2**.



Esquema 2. Estructuras de resonancia de **1** y **2**

Conclusiones

Los compuestos 3-(acetamidometil)benzofuran-2-carboxilato de etilo y 2-(acetamidometil)benzofuran-3-carboxilato de metilo (**1** y **2**) se sintetizaron con un rendimiento global de 23 y 5,4%, respectivamente. Se caracterizaron por sus datos espectrales FT-IR, NMR y HRMS. La reducción catalítica de **1** dio los derivados hidrogenados *rac-1a* y *1b* como los principales productos. Cuando se aumentó la concentración del catalizador, la reacción produjo el octahidroderivado **1c** como un producto de sobre-reducción de *rac-1a*.

Por el contrario, la hidrogenación de **2** solo condujo a *rac-2a* como producto principal. La NMR ^1H fue crucial para la evaluación de las proporciones relativas de cada producto en los experimentos de reducción. Estos resultados fueron corroborados por cálculos teóricos de reactividad global y local, que indican un comportamiento electrofílico de **1**. Mientras que tres carbonos olefinicos en **1** son susceptibles de reducción (C3, C4 y C6), esta susceptibilidad solo existe con un carbono olefínico (C2) en **2**. Los cálculos teóricos y las estructuras de resonancia revelan claramente los sitios más susceptibles para un ataque nucleófilo.

Bibliografía

- [1] Entel, J.; Ruof, C. H.; Howard, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (9), 4152–4158.
- [2] Ortega, N.; Beiring, B.; Urban, S.; Glorius, F. *Tetrahedron* **2012**, *68* (26), 5185–5192.
- [3] Shriner, R. L.; Anderson, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61* (10), 2705–2708.
- [4] Andrade-Jorge, E.; Godínez-Victoria, M.; Sánchez-Torres, L. E.; Fabila-Castillo, L. H.; Trujillo-Ferrara, J. G. *Anticancer. Agents Med. Chem.* **2016**, *16* (12), 1615–1621. -504.

Funcionalización C(sp³)-H en aductos de Ugi mediante el uso de Pd (II) y un grupo directorQ. Diego Alemán Ponce de León¹, Dr. Luis Á. Polindara García*¹¹Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, México D. F., México. diegoaplqm@gmail.com**Resumen**

El proyecto en cuestión, consiste en el desarrollo de una metodología eficiente para la síntesis de arilciclohexilamidas mediante un proceso de activación C-(sp³)-H empleando catálisis por paladio y el uso de la picolinamida un grupo director, lo anterior, empleando como plataforma la reacción multicomponentes de Ugi. La presente metodología permite la formación de enlaces C-C de forma regio y stereoselectiva.

Introducción

La funcionalización selectiva de los enlaces C(sp³)-H mediante el proceso activación mediado por paladio, se ha convertido en una herramienta fundamental para la síntesis de estructuras complejas. Este moderno concepto de activación C-H tiene la capacidad de proporcionar soluciones directas y operativamente económicas para la síntesis orientada a objetivos específicos mediante la formación de enlaces C-C, C-O, C-N sin previas funcionalizaciones, expandiendo significativamente las estrategias actuales para la síntesis orientada a la diversidad estructural en síntesis orgánica.

Antecedentes

La reacción de Ugi de cuatro componentes (U-4CR) es una de las reacciones multicomponentes más relevantes en síntesis orgánica, la cual permite la preparación rápida de derivados de α -aminoacil amida, proporcionando acceso a gran variedad de moléculas objetivo. La versatilidad de la U-4CR y su eficiencia coadyuva a la rápida preparación de varios productos con propiedades bioactivas que tienen potencial para su uso en aplicaciones farmacéuticas o bien puede emplearse en reacciones subsecuentes, debido a su eficiente ergonomía molecular¹.

La U-4CR consiste en utilizar un aldehído o cetona, una amina, un ácido carboxílico y un isonitrilo bajo condiciones suaves de reacción como es el uso de microondas a 70 °C en trifluoroetanol o metanol como disolventes y tricloruro de indio (III) en cantidades catalíticas.

El interés de utilizar los aductos de Ugi, para este trabajo, consiste en la funcionalización de enlaces C(sp³)-H por medio del uso de catálisis con paladio (II), debido a que en los recientes años, ha sido de gran interés, ya que permite la introducción de grupos arilos o heterociclos, con el fin de obtener centros estereogénicos o estructuras complejas de forma regio- y estereo-selectiva, proporcionando soluciones sencillas y operacionalmente económicas para la síntesis orgánica; sin embargo, los procesos catalíticos para la funcionalización de enlaces C(sp³)-H no activados están menos desarrollados que las reacciones que implican enlaces C-H de arilo o vinilo, en comparación con los procesos mediados por radicales, carbenos y nitrenos, por lo que la funcionalización catalizada por paladio de enlaces C(sp³)-H a través de un mecanismo interno ofrece la ventaja de transformaciones de enlaces más versátiles por medio de intermediarios con paladio^[2-4].

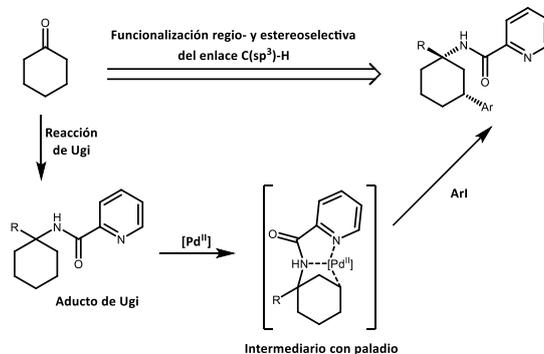
Por otro lado se puede utilizar de forma estratégica un grupo director como es la picolinamida para la llevar a cabo la activación del enlace C(sp³)-H de forma regio-selectiva en la posición γ del sistema alifático, o bien el uso de la 8-aminoquinolina para la activación β , aprovechando la afinidad del paladio para coordinarse con los nitrógenos que presentan estos compuestos y poder formar el intermediario deseado, activando así el enlace C(sp³)-H eficientemente⁵.

Objetivo general

Llevar a cabo la funcionalización de enlaces C(sp³)-H, empleando catálisis con paladio y un grupo director (picolinamida), a partir de aductos de Ugi.

Metodología

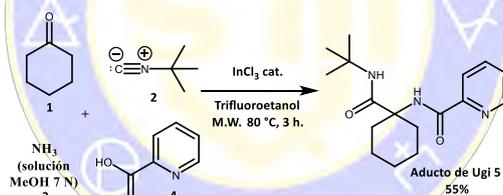
Para llevar a cabo este proceso de funcionalización C(sp³)-H de manera eficiente, se empleará catálisis mediada por paladio y el grupo director picolinamida, utilizando como plataforma la reacción de Ugi (Esquema 1).



Esquema 1. Proceso de activación del enlace γ -C(sp³)-H.

Resultados y discusión

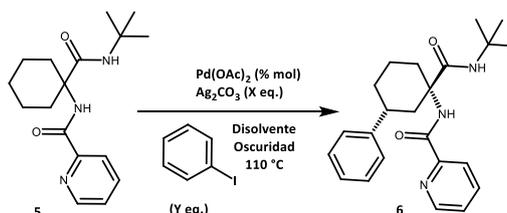
Inicialmente, se dió inicio a la obtención y caracterización del aducto de Ugi **5**, con el fin de ser utilizado como modelo base para la exploración de la activación C(sp³)-H. De esta manera, se obtuvo el aducto de Ugi **5** en 55 % de rendimiento a partir de la reacción entre la ciclohexanona **1**, *tert*-butilisonitrilo **2**, amoníaco en solución **3**, ácido 2-picolínico **4** y tricloruro de indio como catalizador (2 mol%), en trifluoroetanol (0.3 M) bajo calentamiento por microondas a 80 °C por 3 horas (Esquema 2).



Esquema 2. Método general para la obtención del aducto de Ugi **5**.

A partir del aducto de Ugi **5**, se llevó a cabo la optimización de la activación del enlace γ -C(sp³)-H empleando la química del paladio hasta las arilciclohexilamida **6** (Tabla 1). Se realizaron una serie de experimentos en donde se evaluó la cantidad de catalizador y oxidante (Ag₂CO₃), además de la cantidad del yoduro de arilo, el tiempo de reacción y el disolvente. Se encontró que las condiciones óptimas de reacción para la activación C-H fue cuando se calentó una disolución del aducto de Ugi (1 equivalente), 5 mol % de Pd(OAc)₂, 1.5 equivalentes de Ag₂CO₃, 1.5 equivalentes del yoduro en *t*-BuOH a 110 °C durante 18 horas (entrada 10, Tabla 1).

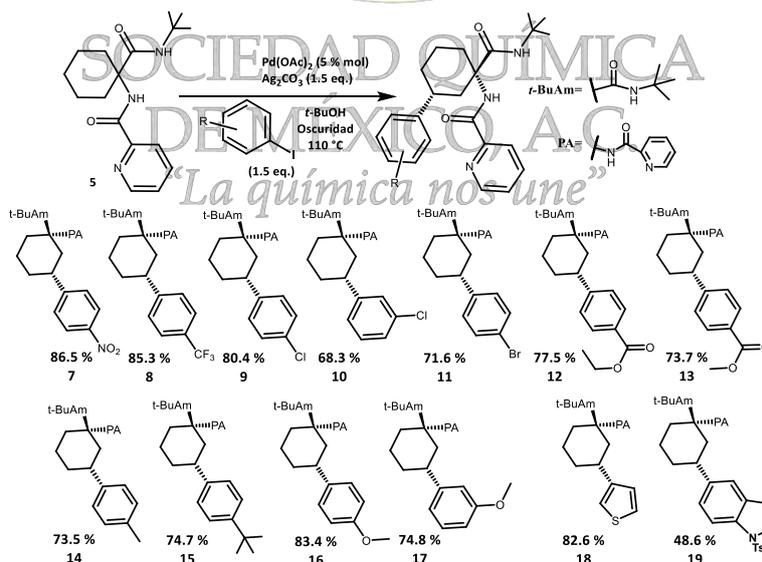
Tabla 1. Optimización de la reacción de activación γ -C(sp³)-H.



#	Pd(OAc) ₂ (% mol)	Ag ₂ CO ₃ (X eq.)	I-Ar. (Y eq.)	Tiempo (h)	Disolvente	Rendimiento (%) 6
1*	20	1.5	2	48	<i>t</i> -AmOH	-
2	20	1	1.5	18	<i>t</i> -AmOH	13
3	20	1	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	60
4	10	1	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	65
5	10	1.5	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	83
6	10	3	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	84
7	10	1.5	2	18	<i>t</i> -BuOH	85
8	10	1.5	3	18	<i>t</i> -BuOH	67
9	10	1.5	1.5	18	Tolueno	13
10	5	1.5	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	83
11	7	1.5	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	81
12	5	1.5	1.5	18	HFIP	-
13	5	AgCO ₂ CF ₃ (1.5)	1.5	18	<i>t</i> -BuOH	<10
14*	20	AgOAc (2.0)	4	24	-	-

* Con Luz a 110 °C.

Utilizando las condiciones óptimas para la reacción de activación del aducto **5**, se procedió a determinar el alcance de la metodología, empleando distintos yoduros de arilo (Esquema 3). En esta exploración, se observó que la metodología permite la introducción de diferentes yoduros de arilo que poseen grupos electroattractores (7-13), electrodonadores (14-17) y sistemas heterocíclicos (18, 19), en buenos a excelentes resultados (Esquema 3).



Esquema 3. Alcance de la metodología empleando distintos yoduros de arilo.

Adicionalmente, se logró obtener cristales del compuesto **7** con la calidad necesaria para la obtención de difracción de rayos X, confirmando la estéreo-selectividad de dicha reacción, a su vez la configuración *cis* del arilo con respecto a la picolinamida (Figura 1).

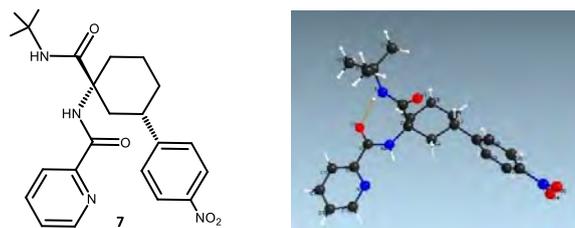
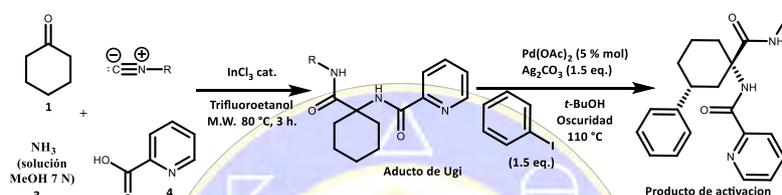


Figura 1. Estructura cristalográfica de Rayos X para el compuesto 7.

De otra parte, se evaluó la metodología de activación γ -C(sp³)-H bajo las condiciones establecidas utilizando diversos isonitrilos en el aducto de Ugi 5 (Tabla 2). De esta manera, se observó un descenso en el rendimiento con respecto al ejemplo principal (6), por tanto, existe una gran influencia en el isonitrilo que se empleó para la formación del aducto y su respectiva activación C(sp³)-H.

Tabla 2. Exploración de la metodología mediante distintos isonitrilos.



#	R=	Aducto de Ugi Rendimiento %	Producto de Activación Rendimiento %
20		34.36	28.8
21		62.5	40.7

De manera paralela, se dió inicio a la búsqueda de otros sistemas diferentes al del aducto 5, por medio de la formación de aductos de Ugi a partir de cetonas alifáticas cíclicas o lineales. Se observó que el protocolo funciona bien para aductos de Ugi obtenidos de la metil-ciclopropilcetona y de manera regular para otras cetonas alifáticas (Tabla 3).

Tabla 3. Productos de activación γ -C(sp³)-H en sistemas alternos al aducto 5.

Producto de Activación					
#, Rendimiento	22, 55.4 %	23, 5 %	24, 17.8 %	25, 34.3 %	26, 23.9 %

Conclusiones

Se observa que la metodología desarrollada, puede ser aplicable a diversas cetonas, además de permitir la funcionalización de diversos enlaces γ -C(sp³)-H de forma estratégica mediante condiciones suaves de reacción.

Referencias

1. Angelis, F., Iacobucci, C., Reale, S., Gal, J. F.; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7087–7090.
2. Van Steijvoort, B. F.; Kaval, N.; Kulago, A. A.; Maes, B. U. W. *ACS Catal.* **2016**, 6, 4486–4490.
3. He, G.; Chen, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5192–5196.
4. Bull, J., Antermite, D., Affrony, D.; *Organic Letters* **2018** 20 (13), 3948-3952.
5. Daugulis, O., Nardes, E., Santos, G.; *J. Org. Chem.* 2013, 78 (19), pp 9689-9714.

PARTE EXPERIMENTAL

1. **Procedimiento general para la reacción de Ugi:** En un tubo para microondas, se disolvió la ciclohexanona 0.05 g (0.5094 mmol) en 1.7 mL de trifluoroetanol, posteriormente se le adicionaron 1 mL de amonía (solución de metanol, 7 N), 0.062 g (0.5094 mmol) de ácido 2-picolínico, 0.042 g (0.5094 mmol) y 5 % mol de InCl_3 . La disolución se calentó a 80 °C por 3 horas en un M.W. (CEM) con agitación vigorosa. Al término del tiempo de reacción, se concentró la disolución a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (sílica gel, 4:1 Hex-AcOEt), obteniéndose el compuesto **5** como un sólido blanco 0.085 g (55%).
2. **Procedimiento general para la funcionalización de los enlaces C(sp³)-H:** En un vial de 1 mL se colocó 0.04 g (0.1318 mmol) del aducto de Ugi, 0.054 g (0.1977 mmol) de carbonato de plata, 0.040 g (0.1977 mmol), 0.1977 mmol del yoduro de arilo y 5 % mol de acetato de paladio (II), suspendiéndolo en 0.66 mL de *tert*-butanol. La suspensión se calentó sobre baño de aceite a 110 °C por 18 horas bajo oscuridad en agitación. Finalizado el tiempo de reacción se procedió a filtrar al vacío la mezcla de reacción, recuperando las aguas madres, dichas aguas se evaporó el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (sílica gel, 4:1 Hex-AcOEt) obteniéndose el compuesto **6**.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

ApDOS: Un Nuevo Concepto para la Población de Regiones Relevantes Dentro del Espacio Químico

David Cruz Cruz,¹ Clarisa Villegas Gómez,² Tushar Janardan Pawar,¹ Miguel A. Vázquez Guevara,¹
Karl Anker Jørgensen,² José J. Alemán Lara,³ Eduardo Peña Cabrera¹

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato

²Center for Catalysis, Department of Chemistry, Aarhus University

³Departamento de Química Universidad Autónoma de Madrid

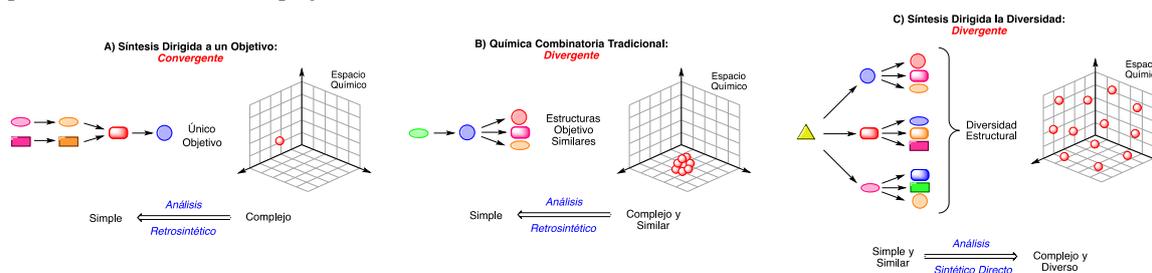
cruz.david.c@gmail.com

Resumen

La Síntesis Dirigida a la Diversidad y la aminocatálisis, constituyen dos importantes herramientas para acceder a nuevos compuestos de interés. El extraordinario desarrollo de estas dos áreas ha permitido a los químicos poblar nuevas regiones dentro del espacio químico. Como consecuencia, nuevas bibliotecas de estructuras diversas y complejas están disponibles para desarrollo de nuevos fármacos. La Síntesis Dirigida a la Diversidad de Estructuras Privilegiadas mediante Aminocatálisis (**ApDOS**) se presenta como un nuevo concepto el cual muestra el alcance de la aminocatálisis para la síntesis y diversificación de estructuras privilegiadas. De igual manera se presentan algunos ejemplos de nuestras investigaciones, los cuales ponen de manifiesto dicho concepto.

Introducción

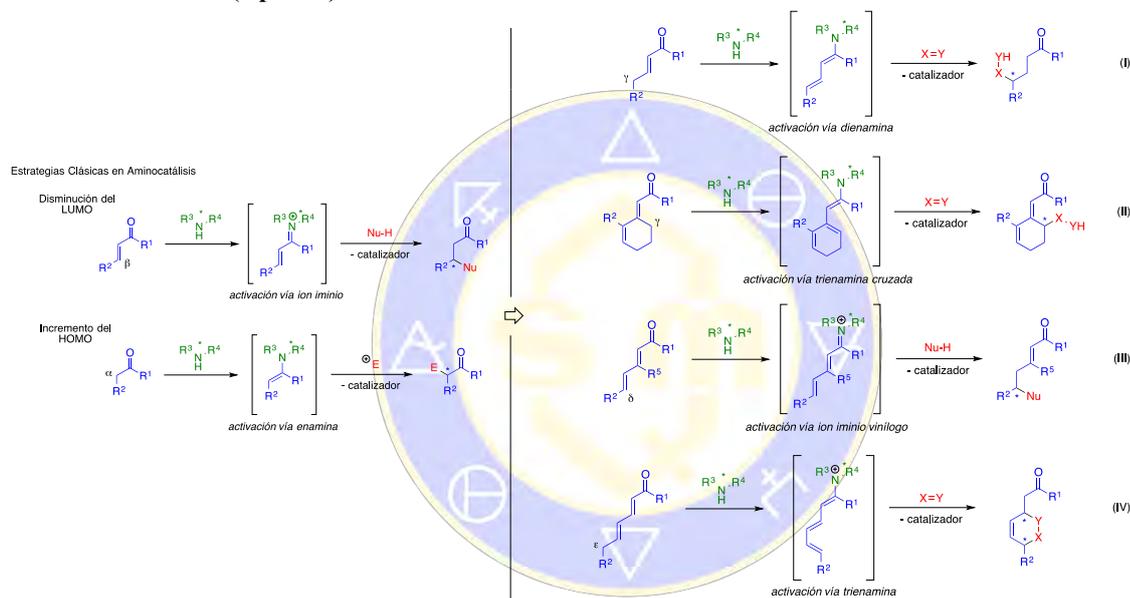
Uno de los temas más relevantes dentro la síntesis orgánica contemporánea, es la construcción estereocontrolada de estructuras moleculares privilegiadas, pequeñas moléculas base de arquitecturas naturales complejas. Dichas estructuras, han llegado a ser de especial interés debido a que usualmente presentan actividad biológica importante, asociada a su conectividad y forma en un ambiente tridimensional.¹ La gran demanda actual de este tipo de compuestos, ha generado un incremento en el desarrollo de nuevas metodologías, así como el perfeccionamiento de reacciones y protocolos sintéticos. Tradicionalmente, el desarrollo y descubrimiento de nuevos fármacos, compuestos con fines terapéuticos, así como compuestos con posible actividad, se han preparado mediante el concepto clásico conocido actualmente como *Síntesis Dirigida hacia un Objetivo* (TOS). Dicho concepto parte del propósito de sintetizar moléculas específicas, estructuralmente complejas, a partir de moléculas sencillas mediante la planificación de un análisis retrosintético (Esquema 1A). A pesar de que esta estrategia ha tenido gran éxito para la preparación de compuestos bioactivos, actualmente la identificación de especies moleculares altamente específicas continua siendo un gran desafío. En ese sentido, recientemente ha surgido el concepto *Síntesis Dirigida a la Diversidad* (DOS), el cual permite poblar diversas regiones dentro del espacio químico, mediante la síntesis de nuevos compuestos con alto grado de diversidad estructural, funcional y estereoquímica. Esta metodología describe la generación de bibliotecas de pequeñas moléculas a través de la síntesis corta, deliberada, simultánea y eficiente de más de un compuesto objetivo a través de un proceso divergente (Esquema 1C). A través de esta técnica se han generado bibliotecas de compuestos con un amplio rango de propiedades físicas y biológicas, incluyendo fármacos, candidatos a fármacos y precursores para estructuras más complejas.²



Esquema 1. Estrategias sintéticas, TOS (A); Química Combinatoria tradicional (B) y DOS (B).

En términos de diversidad, la organocatálisis ha jugado un papel crucial debido a la forma simple y eficiente con la cual transcurren las reacciones. Hoy en día, uno de los temas centrales en esta área de investigación está enfocado hacia la exploración de nuevos conceptos de activación catalítica. Gracias al desarrollo de las estrategias de activación LUMO (ion iminio) y HOMO (enamina), la organocatálisis ha encontrado una nueva dirección en los nuevos modos de activación denominados *dienamina*, *trienamina*, *trienamina cruzada* e *ion iminio vinililo*. Dichas estrategias han permitido la funcionalización de centros de reacción remotos, localizados hasta cinco y siete enlaces de distancia (Esquema 2).³ Así mismo, el descubrimiento de modos de activación alternos, ha permitido el desarrollo de nuevas reacciones en cascada. Actualmente, el estudio de dichas transformaciones representa una área de investigación muy demandante debido a la generación de moléculas pequeñas y complejas a partir de precursores simples, sin la inversión de tiempo en procesos de protección-desprotección y aislamiento de intermediarios.⁴

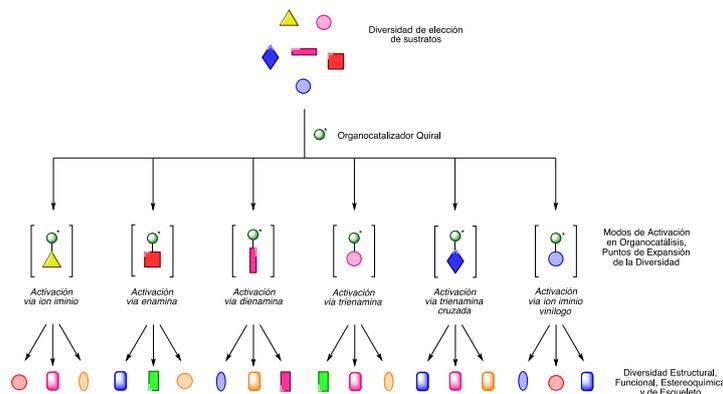
Exposición del concepto Síntesis Dirigida a la Diversidad de Estructuras Privilegiadas mediante Aminocatálisis (ApDOS).



Esquema 2. Evolución de la aminocatálisis a través de los modos de activación clásicos.

El concepto fundamental de DOS, establece que la preparación de bibliotecas de pequeñas moléculas con amplia diversidad estructural, debe racionalizarse a través de un análisis sintético directo, que incluya puntos específicos de expansión de la diversidad, donde sustratos en común sean utilizados en diferentes reacciones para la generación de distintos esqueletos atómicos.⁵ Particularmente, una biblioteca de compuestos generada mediante el concepto DOS, debe incorporar fundamentalmente cuatro tipos de diversidad: *i*) diversidad estructural a través de un esqueleto base en común, *ii*) diversidad en los grupos funcionales presentes, *iii*) diversidad estereoquímica y *iv*) diversidad de esqueleto. En este sentido, la organocatálisis ha demostrado ser una importante llave de acceso a la diversidad, donde estructuras moleculares que van desde las más simples hasta las más complejas, han sido sintetizadas de manera eficiente. El nuevo concepto Síntesis Dirigida a la Diversidad de Estructuras Privilegiadas mediante Aminocatálisis (ApDOS) se define como la *síntesis estereocontrolada, deliberada y simultánea de más de un compuesto, a través de la participación de un modo de activación aminocatalítico en común* (Esquema 3).⁶ A diferencia de la Síntesis Dirigida a la Diversidad convencional, donde los puntos de expansión de la diversidad son sustratos en común, en este nuevo planteamiento, dichos puntos de expansión corresponden a modos de activación en aminocatálisis, intermediarios reactivos que resultan de la interacción del correspondiente catalizador quiral con una unidad reactiva dentro de una estructura molecular, los cuales son capaces de participar en una variedad de reacciones. Una de las ventajas que ofrece ApDOS es que mediante un modo de activación en particular, es posible generar una gran variedad de estructuras. Así mismo, el acceso a un modo de activación deseado es posible a través de una diversidad de productos. Como resultado, un sinnúmero de compuestos con una amplia diversidad pueden ser obtenidos. Por otro

lado, la manera en la cual se induce la estereoselectividad permite la obtención de compuestos con estereoquímica definida a través de la elección de un catalizador en particular.



Esquema 3. Conceptualización Síntesis Dirigida a la Diversidad de Estructuras Privilegiadas mediante Aminocatálisis (ApDOS).

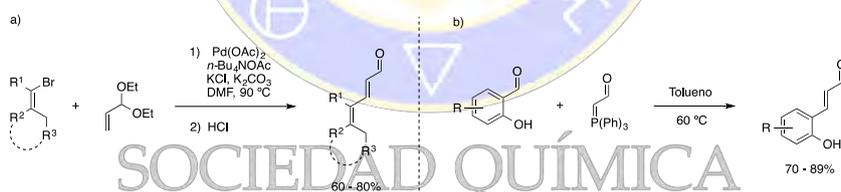
Avances recientes que demuestran el concepto ApDOS.

Metodología

Para el desarrollo del presente trabajo se han requerido una serie de 2,4-dienales para las reacciones organocatalíticas vía activación trienamina y 2'-hidrocinamaldehídos para las reacciones vía activación ion iminio.

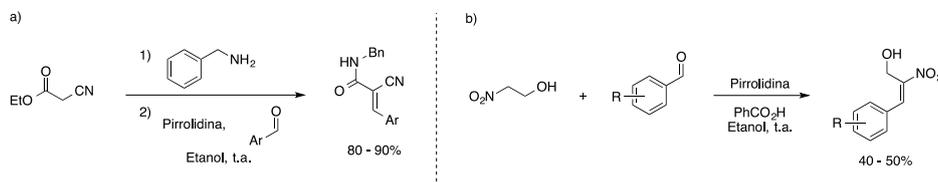
Los correspondientes 2,4-dienales se sintetizaron a través de la reacción de Heck con el correspondiente haluro de vinilo y el acetal derivado de la acroleína. Finalmente, la hidrólisis del producto resultante genera el compuesto deseado (Esquema 4a).

Los 2'-hidrocinamaldehídos fueron obtenidos a través de la reacción de Wittig entre los correspondientes salicilaldehídos y el trifenilfosforanilidenacetaldehído (Esquema 4b).



Esquema 4. Procedimiento general para la síntesis de a) 2,4-dienales y b) 2'-hidrocinamaldehídos.

La síntesis de las olefinas necesarias para las diferentes reacciones organocatalíticas se prepararon siguiendo la metodología descrita en el esquema 5.



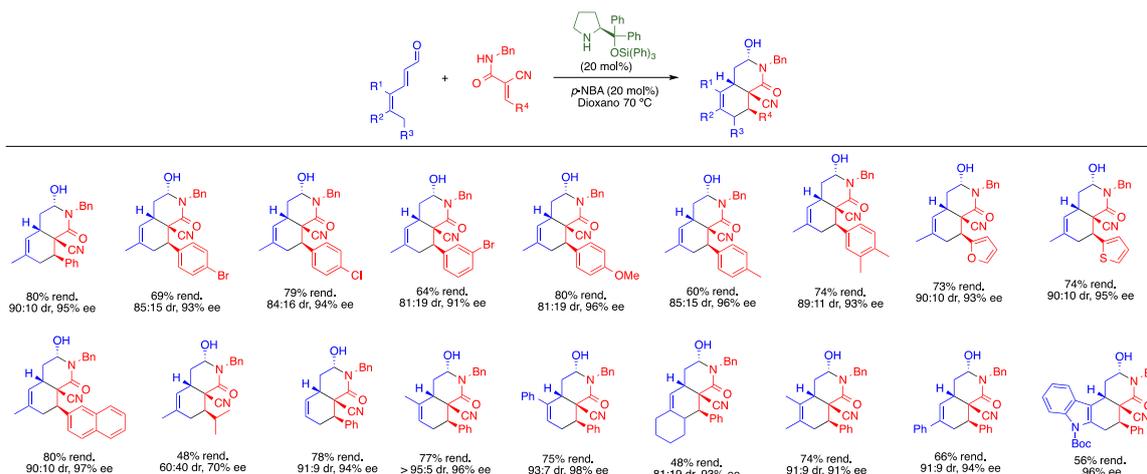
Esquema 5. Síntesis de olefinas deficientes en electrones: a) cianoacrilamidas y b) nitropropenos.

Las condiciones de reacción para las reacciones organocatalíticas se encuentran representadas en cada una de las tablas.

Resultados

ApDOS para la Diversificación de Hidroisoquinolinas.

A través de la reacción organocatalítica en cascada mediante la secuencia cicloadición [4+2] vía trienamina/adición nucleofílica con diferentes cianoacrilaminas y 2,4-dienales fue posible la síntesis y diversificación de hidroisoquinolinas (Esquema 6).⁷



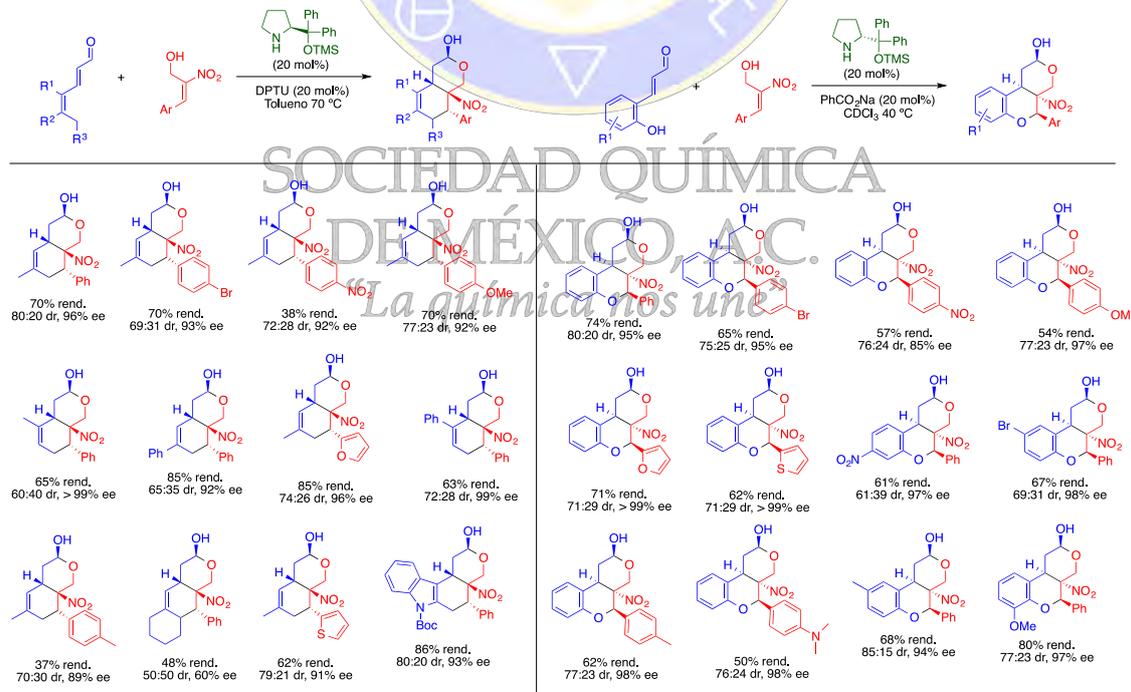
Esquema 6. ApDOS para la diversificación de hidroisoquinolinas. Condiciones: 0.2 mmol del 2,4-dienal, 0.1 mmol de cianoacrilamida, 0.02 mmol de catalizador y 0.02 mmol de ácido *p*-nitrobenzoico en 0.5 mL de 1,4-dioxano. Los rendimientos corresponden al diastereoisómero mayoritario, al igual que los valores de exceso enantiomérico.

En general, la reacción transcurre con buenos rendimientos y excelentes estereoselectividades. Además, diferentes patrones de sustitución pueden ser introducidos tanto en el aldehído como en la cianoacrilamida.

ApDOS para la Diversificación de Hidroisocromenos y Cromenos.

Mediante las reacciones organocatalíticas en cascada bajo la secuencia cicloadición [4+2] via trienamina/adición nucleofílica y oxa-Michael/Michael via ion iminio/adición nucleofílica, ha sido posible la síntesis y diversificación de hidroisocromenos y cromenos (Esquema 7).⁸

Ambas reacciones en cascada transcurren con rendimientos de moderados a bueno con buenas diastereoselectividades y excelente enantioselectividad.

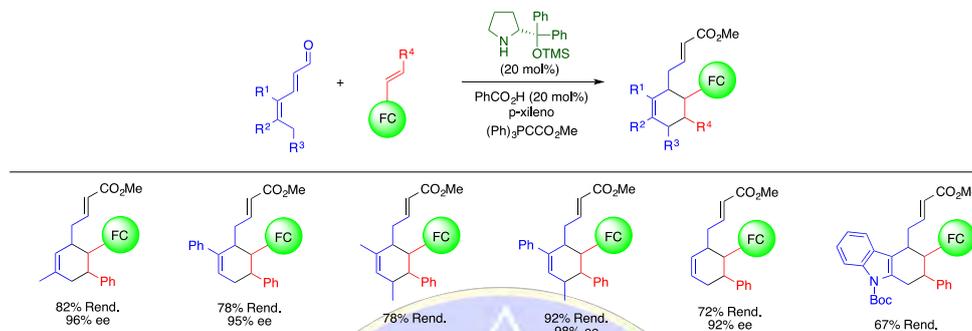


Esquema 7. ApDOS para la diversificación de hidroisocromenos y cromenos. Condiciones para hidroisocromenos: 0.3 mmol del 2,4-dienal, 0.1 mmol del nitropropenol, 0.02 mmol de catalizador y 0.02 mmol de DPTU en 0.5 mL de tolueno a 70 °C. Condiciones para cromenos: 0.12 mmol del 2'-

hidrocinamaldehído, 0.1 mmol del nitropropenol, 0.02 mmol de catalizador y 0.02 de PhCO_2Na en CDCl_3 a 40 °C.

ApDOS para la diversificación de compuestos fluorescentes.

Más recientemente, la activación trienamina ha sido extendida hacia la obtención de compuestos fluorescentes quirales, los cuales es conocida su importancia desde el punto de vista biológico y tecnológico. Bajo esta metodología, se han obtenido compuestos fluorescentes con buenos rendimientos y buenos excesos enantioméricos (Esquema 8).



Esquema 8. ApDOS para la diversificación de compuestos fluorescentes.

Conclusiones

La conceptualización de ApDOS presentado en este trabajo, permite identificar y desarrollar metodologías aminocatalíticas para la diversificación de estructuras importantes. Este nuevo concepto permitirá atraer nuevas investigaciones tanto en el campo de la organocatálisis, como bajo la estrategia DOS, con el fin de poblar nuevas regiones dentro del espacio químico. Asimismo, se presentan algunos resultados de nuestras investigaciones, los cuales demuestran el desarrollo de dicho concepto.

Bibliografía

1. M. E. Welsch, S. A. Snyder and B. R. Stockwell, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2010, **14**, 347-361.
2. S. L. Schreiber, *Science*, 2000, **287**, 1964-1969.
3. H. Jiang, L. Albrecht and K. A. Jørgensen, *Chem. Sci.* 2013, **4**, 2287-2300.
4. a) E. Arceo, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 5290-5292; b) Z.-J. Jia, H. Jiang, J.-L. Li, B. Gschwend, Q.-Z. Li, X. Yin, J. Grouleff, Y.-C. Chen, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **113**, 5053-5061; c) Z.-J. Jia, Q. Zhou, Q.-Q. Zhou, P.-Q. Chen, Y.-C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 8638-8641; d) Y. Liu, M. Nappi, E. Arceo, S. Vera, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 15212-15218; e) L. Albrecht, F. Cruz-Acosta, A. Fraile, A. Albrecht, J. Christensen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 9088-9092.
5. a) T. H. Nielsen and S. L. Schreiber, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 48-56. b) D. R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* 2003, **1**, 3867-3870. c) W. R. D. J. Galloway, A. Isidro-Llobet, and D. R. Spring, *Nat. Commun.* 2010, 1-13.
6. T. J. Pawar, H. Jiang, M. A. Vázquez, C. Villegas Gómez, D. Cruz Cruz, *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 1835-1851.
7. C. Villegas Gómez, D. Cruz Cruz, R Mose, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* 2014, **50**, 6035-6038.
8. D. Cruz Cruz, R. Mose, C. V. Gómez, S. V. Torbensen, M. S. Larsen and K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 11331-11335.

Ciclación radicalaria de aductos de Ugi-4CR promovida por persulfato de amonio/TEMPO: Síntesis de γ -lactamas polisustituídasAndrés Borja Miranda¹; Anahí Sánchez Chávez¹; Luis Ángel Polindara García¹

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México; correo: borja.m.a@hotmail.com

Resumen

Las γ -lactamas han sido de importancia para la comunidad científica por su actividad biológica. Sintéticamente, se han reportado rutas de obtención de lactamas por diferentes métodos y en varios pasos; sin embargo, se ha reportado poco sobre obtención de γ -lactamas a partir de aductos de Ugi. En el presente trabajo se reporta la síntesis de diastéromeros separables de γ -lactamas a partir de aductos de Ugi vía radicales libres, empleando persulfato de amonio como iniciador radicalario y TEMPO como reactivo clave. Se lograron obtener 25 ejemplos de γ -lactamas en buenos rendimientos, además de cristales de la calidad necesaria para obtener estudios de difracción de rayos-X.

Introducción

El anillo de γ -lactama, también conocido como γ -butirolactama es parte de la estructura de gran parte de productos naturales y sintéticos que cubren un buen número de actividades biológicas, entre las cuales destacan antibióticos, compuestos antibacteriales^{xxi} y estimulantes del cerebro^{xxii}. Es por ello que varios grupos de investigación han buscado sintetizar éste tipo de heterociclos.

En conexión, estando conscientes de la importancia y del reto que implica obtener radicales centrados en carbono y la inserción del radical TEMPO en la posición α al carbonilo, de manera puntual en sistemas 1,3-dicarbonílicos, es que se ha realizado una intensa búsqueda bibliográfica enfocada a la obtención de dichos sistemas.

Se han reportado éstos sistemas utilizando diversos oxidantes como Nitrato Cérico Amoniaco (CAN)^{xxiii}, sales de cobre I y II. También se han utilizado bases como LDA^{xxiv}, isopropil dietilamina^{xxv} y no tan frecuentemente fotoactivadores de Rutenio (II) e Iridio (II)^{xxvi}.

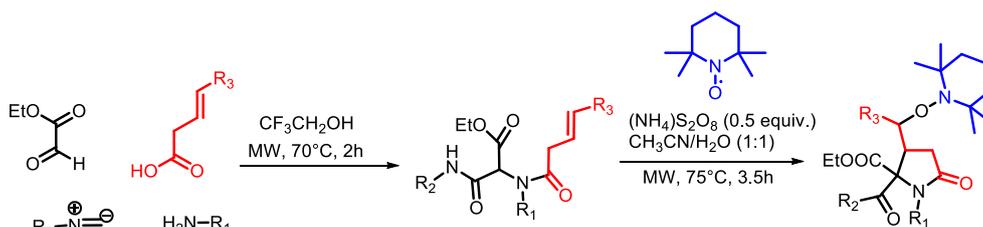
Adicionalmente se han obtenido sistemas similares como son β -cetosulfonas utilizando DDQ y TEMPO^{xxvii} reportadas por Luo y Deng en 2014 e interesantemente en 2016, las β -cetosulfonas fueron utilizadas por Chan y Chang^{xxviii}, obteniendo un radical centrado en carbono utilizando $K_2S_2O_8$ y el radical TEMPO utilizando acetonitrilo como disolvente.

Con base en lo reportado por Chan y Chang, nos preguntábamos si era posible insertar el radical TEMPO en la posición α a carbonilo utilizando condiciones similares, es por ello que se propuso una nueva metodología como modelo para insertar el radical TEMPO y $(NH_4)_2S_2O_8$ en la posición antes mencionada utilizando un aducto de Ugi como sustrato.

Exposición

La primera parte del proyecto es la síntesis de aductos de Ugi utilizando una metodología ya estandarizada por el grupo de investigación. (Esquema 1)

En segunda instancia se realizó la exploración de la metodología, en la cual se variaron diversos parámetros para encontrar las mejores condiciones en las cuales la reacción da mejores rendimientos y en la tabla 1 se muestran dichos experimentos.



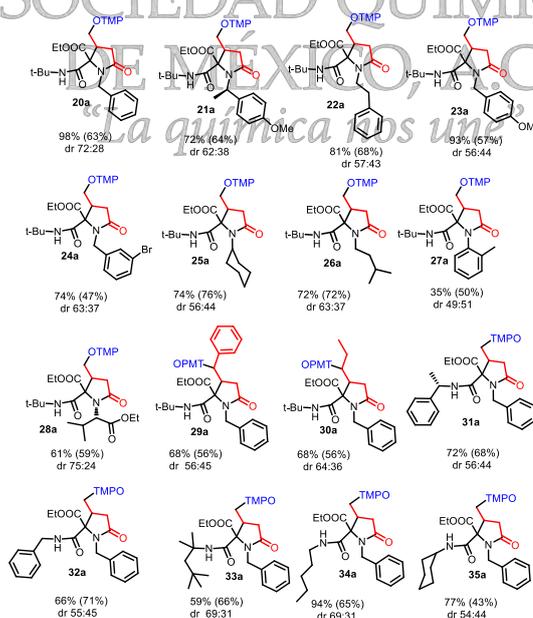
Esquema 1. Condiciones de reacción para síntesis de γ -lactamas polisustituídas.

Entrada	Equiv. TEMPO	Equiv. Persulfato	MeCN/Agua V/V	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% Rto. 20
1	2	0.5	0.5/0.5	50	3.0	61
2	2	0.5	0.5/0.5	75	3.0	52
3	2	1.0	1/1	75	3.0	80
4	2	0.5	1/1	75	3.0	87
5	2	0.5	1/1	75	3.0	98
6	2	0.5	1/1	85	3.5	96
7	2	0.5	1/1	95	3.5	89
8 ^a	2	0.5	1/1	75	3.5	98
9 ^b	2	0.5	-	-	-	89
10 ^c	2	0.5	-	-	0.5	-
11	-	0.5	1/1	75	2.0	-
12	2	-	1/1	75	3.5	-
13 ^d	2	0.5	1/1	75	3.5	-

Tabla 1. Exploración de las condiciones de reacción para la obtención de γ -lactamas polisustituidas.

^a Se utilizó $K_2S_2O_8$, ^b Se utilizó 1,4-dioxano como disolvente, ^c Se utilizaron condiciones de mecanoquímica, ^d Se utilizó DMF como disolvente.

Una vez evaluadas y determinadas las mejores condiciones de reacción se realizó la síntesis de 25 ejemplos variando los grupos presentes en el aducto de Ugi.



Esquema 2. Ejemplos sintetizados empleando nueva metodología utilizando diferentes aminas (20-28a), isonitrosos (31-35a) y ácidos carboxílicos (29-30a).

Discusión de resultados

Las γ -lactamas se obtuvieron rendimientos que van desde los modestos 35% hasta los gratificantes 98% de ambos diastéromeros para cada caso, el cual varía dependiendo de los grupos funcionales

El mecanismo propuesto para la ciclación radicalaria se describe en la figura 1. En primera instancia, el persulfato de amonio sufre una ruptura homolítica, generando dos radicales centrados en oxígeno, dicho radical sustrae un protón proveniente del equilibrio ceto-enol del aducto de Ugi, generando a su vez un radical centrado en carbono (I). El radical reacciona con el doble enlace del ácido vinil acético llevando a cabo una ciclación de tipo 5-*exo*-trig para finalmente obtener la γ -lactama correspondiente.

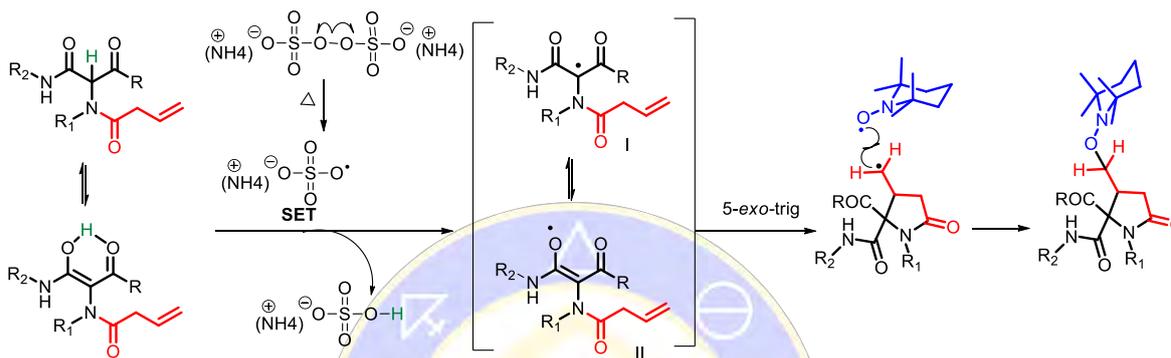


Figura 1. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de lactamas.

Adicionalmente los estudios de difracción de rayos X, fueron útiles para determinar cuál de los diastéromeros era el más favorecido y afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para su estudio y a continuación se muestra la difracción de rayos X del diastéromero A y diastéromero B correspondiente a los ejemplos 20 a y 24 a respectivamente, en donde podemos observar que en los diastéromeros A el isonitrilo y el grupo TEMPO se encuentran del mismo lado, mientras que en los diastéromeros B dichos grupos se encuentran opuestos. Dicho comportamiento se puede explicar por el mecanismo de reacción, puntualmente en el paso en el cual se genera el radical libre, que a su vez puede reaccionar de dos maneras debido a su naturaleza.

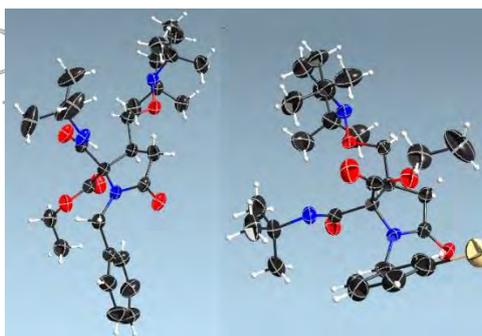


Figura 2. Difracción de Rayos-X de diastéromeros de compuestos 20 y 24^a

Materiales y Métodos

El equipo y material utilizado para el desarrollo de éste proyecto contempla microondas CEM Discover. Todos los reactivos empleados fueron adquiridos de Aldrich.

Los disolventes utilizados para purificaciones y reacciones fueron previamente destilados.

Para la caracterización se utilizó RMN de protón y carbono de 700 MHz (Bruker), Infrarrojo y espectrometría de masas DART de baja y alta resolución. En algunos casos se empleó difracción de rayos X como parte de la caracterización.

Metodología

✓ Síntesis de aductos de Ugi

A una solución de aldehído (1 equiv) en Trifluoroetanol (0.03M), se le adicionó la amina (1.2 equiv), el isonitrilo (1 equiv), el ácido carboxílico (1 equiv) y InCl_3 como catalizador. La mezcla fue calentada con irradiación de microondas (100W) en un tubo de microondas durante 2h a 75°C. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y una vez terminada se retiró el disolvente y el residuo fue purificado por cromatografía en columna.

✓ Síntesis de γ -lactamas

A una solución de aducto de Ugi (1 equiv) y TEMPO (2 equiv) en acetonitrilo (0.013M), se le adicionó persulfato de amonio (0.5 equiv). Posteriormente se le agregó agua y se calentó con irradiación de microondas durante 3.5h a 75°C. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y una vez terminada la reacción, se extrajo con acetato de etilo, la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y retirado el disolvente. El residuo fue purificado por cromatografía en columna.

Conclusiones

Se obtuvieron γ -lactamas empleando una nueva metodología propuesta, utilizando como compuesto de partida aductos de Ugi 4CR y como reactivos clave persulfato de amonio y TEMPO, obteniéndose 25 ejemplos cambiando en cada caso, la amina, aldehído, isonitrilo y ácido.

Bibliografía

- XXI. K. Takahashi, M. Kawabata, D. Uemura, S. Iwadare, R. Mitomo, F. Nakano and A. Matsuzaki, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 1077-1078.
- XXII. D. B. Boyd, B. J. Foster, L. D. Hatfield, W. J. Hornback, N. D. Jones, J. E. Munroe and J. K. Swartzendruber, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3457-3460.
- XXIII. Wang, Z. L.; An, X. L.; Ge, L. S.; Jin, J. H.; Luo, X.; Deng, W. P. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 3788.
- XXIV. Jahn, U. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7130.
- XXV. Gómez-Palomino, A.; Pellicena, M.; Romo, J. M.; Solà, R.; Romea, P.; Urpi, F.; Font-Bardia, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 10153.
- XXVI. Koike, T.; Yasu, Y.; Akita, M. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 999.
- XXVII. Luo, X.; Wang, Z.-L.; Jin, J.-H.; An, X.-L.; Shen, Z.; Deng, W.-P. *Tetrahedron* **2014**, 70, 8226.
- XXVIII. Chan, C. K.; Chang, M. Y. *Synlett*, **2016**, 27, 2858.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Síntesis diastereoselectiva de derivados tetracíclicos de la 1,2,3,4-tetrahidro- β -carbolina (THBC), vía reacción multicomponente.

Francisco Sánchez Sancho¹, Julio Alberto Reyes Rodríguez^{1,2}, Saul Gómez García¹, Alejandra Riesco Domínguez¹.

¹Instituto de Química Médica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C. Juan del Cierva 3, Madrid, España. C.P. 28006.

²Unidad Académica Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Carretera Zacatecas Guadalajara km 6, Ejido "La Escondida", Zacatecas, México. C.P. 98160.

jalberto.reyesrdz@uaz.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se describe la ruta de síntesis diastereoselectiva de derivados tetracíclicos no racémicos de la 1,2,3,4- β -carbolina (THBC), ejerciendo un control preselectivo y/o predecible de los centros quirales de estos compuestos, a través del uso del respectivo aldehído de Garner sintetizado previamente a partir del estereoisómero ópticamente puro del aminoácido serina (D, y L), el cual es usado como reactivo de partida en una adaptación de la reacción de condensación trimolecular de Yonemitsu. Obteniéndose de este modo un solo producto con la estereoquímica deseada.

Introducción

Los derivados de la tetrahidro- β -carbolina (o triptolina), constituyen un grupo de derivados orgánicos naturales de la β -carbolina, y con propiedades químicas similares a los derivados de la triptamina (figura 1.), y por lo tanto forman parte de los alcaloides naturales derivados del indol. Además de que los derivados naturales y sintéticos de la triptolina hoy en día están siendo ampliamente estudiados por su actividad biológica sobre el SNC, lo cual los proyecta posibles agentes terapéuticos para el tratamiento de las enfermedades mentales y/o neurodegenerativas¹, pero al tenerlos en mezclas racémicas dificulta su estudio.

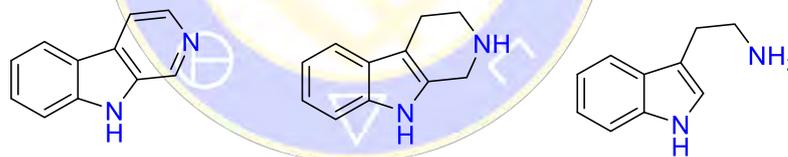


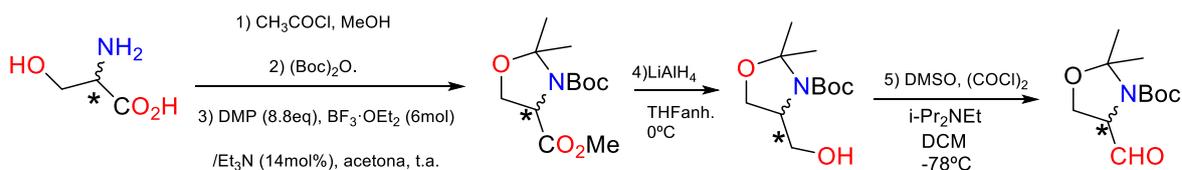
Figura 1. Estructuras: a) β -carbolina, b) tetrahidro- β -carbolina, y c) triptamina

En este estudio presentamos la síntesis eficiente y detallada de compuestos tetracíclicos derivados de la tetrahidro- β -carbolina (del tipo Piranopiridoindoles), controlando su estereoisomería a fin no obtener mezclas racémicas (solo se obtiene uno de los posibles estereoisómeros). Y para ello, la ruta sintética parte de un aminoácido (serina) ópticamente puro y protegido ortogonalmente, el cual es transformado en un aldehído polifuncional (aldehído de Garner), para participar de este modo en una reacción de condensación trimolecular con el indol y el ácido de Meldrum, a fin de generar el aducto correspondiente que primeramente formara al producto intermedio 3-piranyl-indol, que después mediante la reacción de ciclación de Pictet-Spengler, se obtendrá el producto deseado con una estereoquímica bien definida.

Metodología

Primera parte: Formación del aldehído de Meldrum como fuente del centro quiral

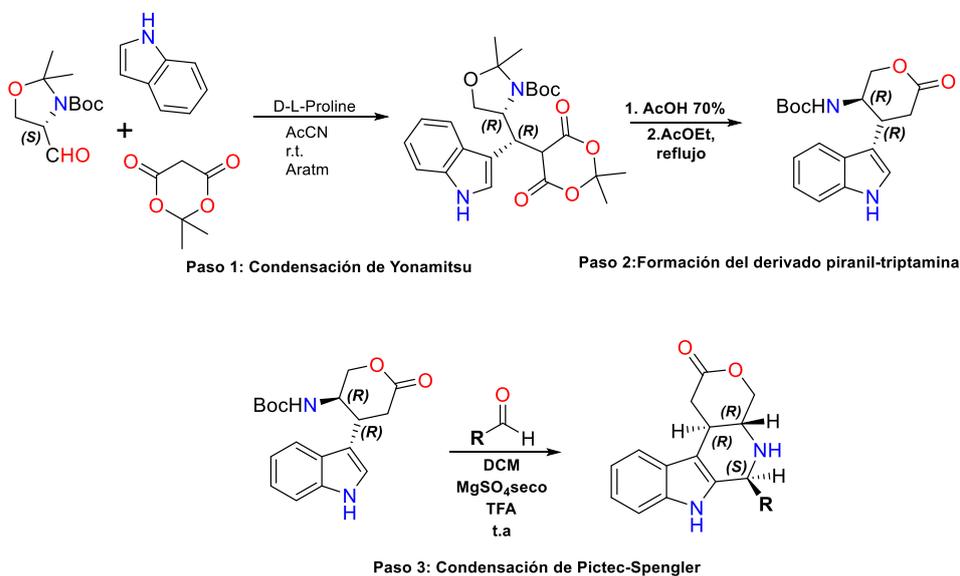
Para que la síntesis de estos productos sea completamente estereoselectiva, es fundamental contar con una protección ortogonal de aquellos grupos funcionales que pueden dar lugar a mezclas racémicas de los productos intermedios, así como del producto final. Primeramente, se sintetizó el "aldehído de Garner" a partir del aminoácido serina ópticamente puro, se utilizaron la L-serina (aminoácido natural) y la D-serina (aminoácido artificial) como productos de partida para obtener ambos diastereoisómeros puros. Para ello se siguió la ruta de síntesis propuesta por Dondoni & Perrone en el 2004² (Esquema 1).



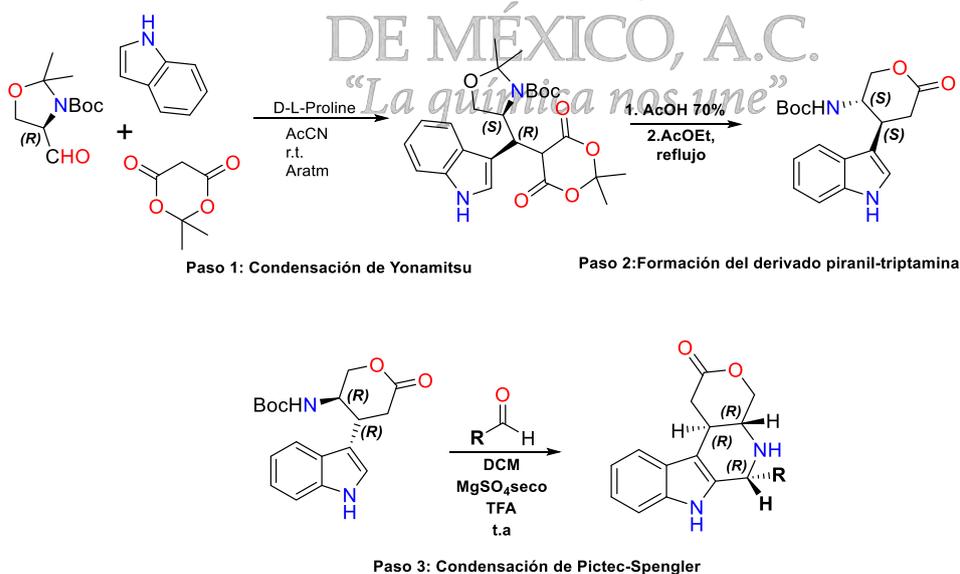
Esquema 1. Etapas de síntesis del aldehído de Meldrum: **1y2**) Formación del ester de serina y protección del grupo amino, **3**) Formación de la Oxalidina, **4**) Reducción del grupo ester a alcohol, **5**) Oxidación suave del grupo alcohol a aldehído.

Segunda parte: Síntesis de los derivados tetracíclicos de 1,2,3,4-tetrahidro- β -carbolina por medio de la condensación de Yonemitsu.

Se siguió la misma ruta de síntesis propuesta por Dardennes y colaboradores en el 2005³. La síntesis comienza con una condensación trimolecular diastereoselectiva entre el indol, el ácido de Meldrum y el aldehído de Meldrum (*R* o *S*). Cabe aquí mencionar que la elección del aldehído a usar en la reacción de Yonemitsu es lo que determina la estereoisomería del producto final de esta síntesis (Esquemas 2 y 3).



Esquema 2. Etapas de síntesis de los derivados tetracíclicos de pirano- β -carbolina con estereoquímica *S* en el carbono 5.



Esquema 3. Etapas de síntesis de los derivados tetracíclicos de pirano- β -carbolina con estereoquímica *R* en el carbono 5.

Resultados y discusión

Se realizó en paralelo la síntesis de ambos estereoisómeros, a fin de comprobar las observaciones anteriormente expuestas en el trabajo de Dardennes y colaboradores⁴, en el cual, ellos al prepararon derivados tetracíclicos, variando el heterociclo piranona por derivados de pirrol y furano, y usando estos compuestos intermedios en la ciclación de Pictet Spengler, el producto final obtenido fue una mezcla racémica, y no solo un estereoisómero como en el caso del producto de la ciclación de la piranil-triptamina. Nosotros observamos en ambas síntesis que el anillo de piranona da una mayor estabilidad y rigidez al compuesto intermedio (derivado de triptamina), dirigiendo así el último paso de reacción hacia la obtención de un solo estereoisómero. Por otro lado, en la literatura solo se han descrito productos obtenidos mediante la reacción de Pictet-Spengler usando aldehídos aromáticos, En este trabajo describimos por primera vez la obtención de ambos estereoisómeros tetracíclicos, sustituyendo al aldehído aromático por uno alifático (acetaldehído), con un rendimiento modesto (30%) usando las mismas condiciones de reacción (figura 2).

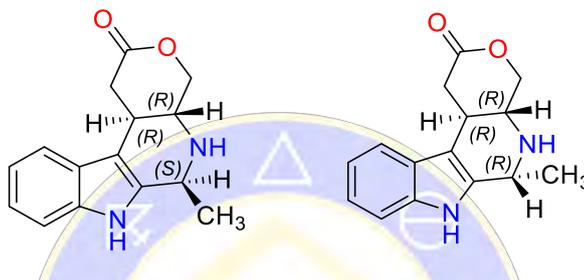


Figura 2. Estereoisómeros tetracíclicos obtenidos mediante la ciclación de Pictet-Spengler usando un aldehído alifático como reactivo.

Conclusiones

La quiralidad proporcionada por el centro quiral proveniente del aldehído de Garner, así como la condensación de Yonemitsu han demostrado en ser eficientes en la obtención de diastereoisómeros puros de derivados tetracíclicos de la tetrahydro- β -carbolina, de alto interés biológico.

Bibliografía

- 1.- Hazrulrizawati A. Hamid,* Aizi N. M. Ramli, and Mashitah M. Yusoff, Indole Alkaloids from Plants as Potential Leads for Antidepressant Drugs: A Mini Review, *Frontiers in Pharmacology*, 2017; 8: 96.
- 2.- Andrea Renzetti, Emanuela Boffa, Marco Colazzo, Stephane Gerard, Janos Sapic, Tak-Hang Chan, Hiroshi Nakazawa, Claudio Villani and Antonella Fontana. Yonemitsu-type condensations catalysed by proline and $\text{Eu}(\text{OTf})_3$. *RSC Adv.*, 2014, 4, 47992–47999.
- 3.- Alessandro Dondoni y Daniela Perrone. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 10, p.320(2004).
- 4.- E. Dardennes et al. *Tetrahedron:Asymmetry*, 16 (2005), p. 1329-1339.

Síntesis estereoselectiva del *trans*-(3*R*,8*R*,8*aS*)- y *cis*-(3*R*,8*S*,8*aS*)-8-bromo-3-fenilhexahidro-5H-oxazol[3,2-*a*]piridin-5-ona y su estudio de la reactividad

Anna Vargas Rodríguez, María L. Orea Flores,* Dino Gnecco Medina,* David M. Aparicio Solano, Jorge R. Juárez Posadas, y Joel L. Terán Vázquez.

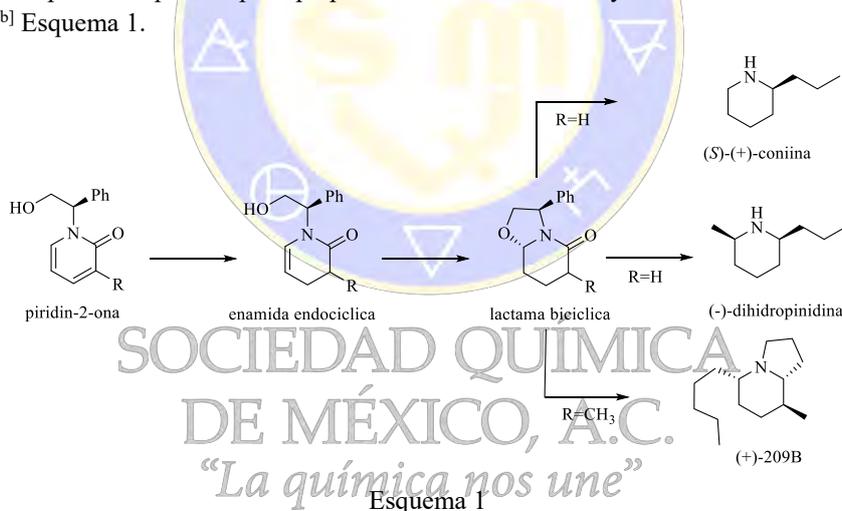
Centro de Química, Instituto de Ciencias. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Edif. IC9, Complejo de Ciencias, C.U. 72570 Puebla, Pue. México. Email: maria.orea@correo.buap.mx y anna.ar6@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se describe la eterificación diastereoespecífica y la monobromación diastereoselectiva de la enamida endocíclica (*R*)-(-)-1-(2-hidroxi-1-feniletil)-3,4-dihidropiridin-2(1*H*)-ona. De este proceso se obtuvo la mezcla diastereomérica de las lactamas enantiopuras *trans*- y *cis*-8-bromo-3-feniltetrahidro-2*H*-oxazolo [3,2-*a*]piridin-5(3*H*)-onas. Finalmente vía una reacción intramolecular diastereoespecífica de estos compuestos se obtuvieron los correspondientes ciclopropanos en altos rendimientos.

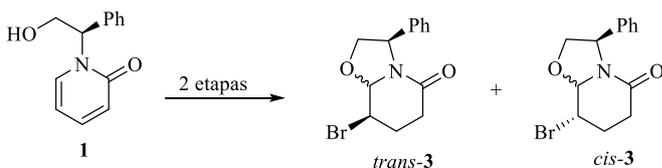
Introducción

Las enamidas endocíclicas derivadas de (*S*)-(+)- o (*R*)-(-)-2-fenilglicinol son valiosos materiales de partida para sintetizar lactamas bicíclicas enantiopuras.^{1[a-d]} Estas lactamas son de gran interés por ser intermediarios clave en la síntesis estereocontrolada de alcaloides.^{2[a-c]} La síntesis del intermediario quiral (*R*)-1-(2-hidroxi-1-feniletil)piridin-2(1*H*)-ona se realiza en buenos rendimientos por una metodología desarrollada en el laboratorio donde se realizó este trabajo. La versatilidad de ésta estructura ha demostrado ser un excelente punto de partida para preparar lactamas bicíclicas y sintetizar estereocontroladamente alcaloides.^{3[a-b]} Esquema 1.



Exposición

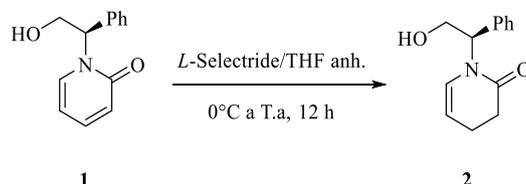
El objetivo de éste trabajo fue establecer las condiciones de reacción que permitieran sintetizar con buenos rendimientos la *trans*- y *cis*-(3*R*,8*R*,8*aS*)-8-halo-3-fenilhexahidrooxazol[3,2-*a*]piridin-5-onas a partir de la (*R*)-1-(2-hidroxi-1-feniletil)piridin-2(1*H*)-ona **1**.



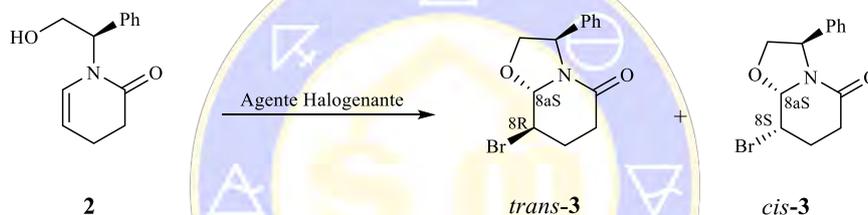
Determinar las condiciones de reacción para la ciclopropanación intramolecular diastereoespecífica de los compuestos anteriores

Discusión de resultados

La síntesis de la 3,4-dihidro-1*H*-piridin-2-ona **2** se llevó a cabo mediante la reducción selectiva del doble enlace en C3-C4 de la (*R*)-1-(2-hidroxi-1-feniletíl)piridin-2(1*H*)-ona **1**. Para esto se utilizaron las condiciones de reacción reportadas por nuestro grupo.⁴ Una solución del compuesto **1** en THF anhidro se hizo reaccionar con *L*-Selectride. Al término de 12 horas de reacción se obtuvo el compuesto **2** con un rendimiento del 80% después de su purificación por columna cromatográfica. Esquema 2. El compuesto **2** se caracterizó por IR, RMN-¹H y ¹³C y todos los datos concuerdan con lo reportado en la bibliografía.


Esquema 2

La siguiente etapa fue la eterificación diastereoespecífica y la monobromación diastereoselectiva de la enamida endocíclica (*R*)-(-)-1-(2-hidroxi-1-feniletíl)-3,4-dihidropiridin-2(1*H*)-ona **2**. De este proceso se obtuvieron los correspondientes diastereoisómeros *trans*-**3**- y *cis*-**3**-8-bromo-3-feniltetrahidro-2*H*-oxazolo[3,2-*a*]piridin-5(3*H*)-onas. Esquema 3.


Esquema 3

Las condiciones de reacción para la monobromación-eterificación diastereoselectiva del compuesto **2** se resumen en la tabla I. Los mejores resultados fueron cuando se utilizó como agente bromante NBS⁵ y como disolvente CH₃CN obteniendo la mezcla de diastereoisómeros *trans*-**3** + *cis*-**3** en 2 horas en una relación de 23:77 en favor del producto de adición *syn* en un rendimiento químico del 78%. (Tabla 1, experimento 6).

Exp	Reactivo	Disolvente	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Rdto mezcla (%)	Relación <i>trans</i> - 3 : <i>cis</i> - 3
1	Br ₂ /MeONa	MeOH	t.a	24	50	80:20
2	Br ₂ /Et ₃ N	MeOH	t.a	24	65	65:35
3	Br ₂ /Et ₃ N	CCl ₄	0 a t.a	2	57	57:43
4	Br ₂ /Et ₃ N	CCl ₄	-23	12	70	51:49
5	NBS	CCl ₄	t.a	4	44	54:46
6	NBS	CH ₃ CN	t.a	2	78	23:77

Tabla 1. Monobromación-eterificación de **2**

Los diastereoisómeros *trans*-**3** y *cis*-**3** se separaron por cromatografía en columna y fueron caracterizados por RMN-¹H y RMN-¹³C. La identificación de estos compuestos **3** fue confirmada por los desplazamientos y magnitud de la constante de acoplamiento del H-8a. Para el diastereoisómero *trans*-**3** presentó en 5.15 ppm una *J*=8.0 Hz y el *cis*-**3** presentó en 5.07 ppm una *J*=2.8 Hz.

Ambos compuestos cristalizaron y se determinó la configuración absoluta por difracción de rayos X. Figura 1.

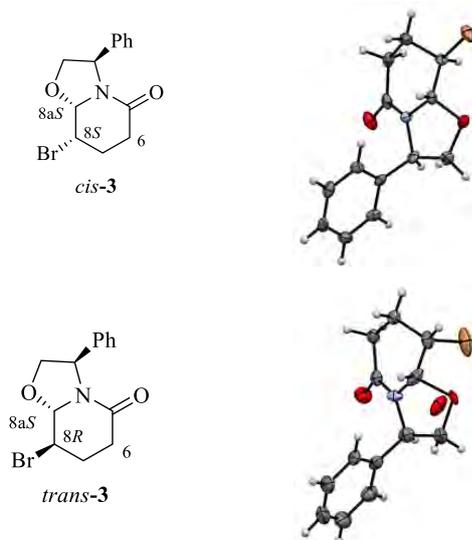
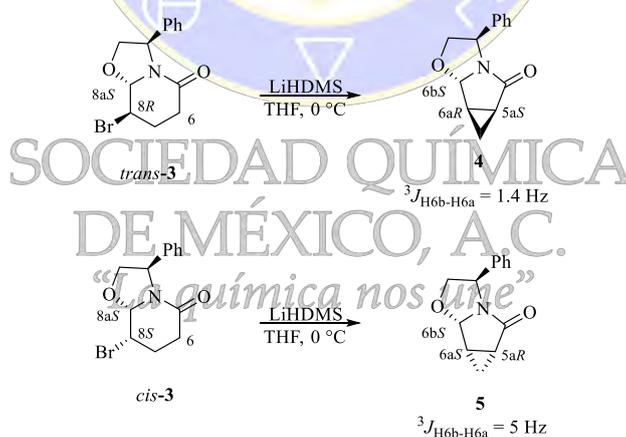


Figura 1. Diagrama ORTEP de los compuestos *cis-3* y *trans-3*

De acuerdo con los objetivos expuestos, la siguiente etapa fue establecer las condiciones de reacción para generar los correspondientes 3-fenilhexahidro-5*H*-ciclopropan[3,4]pirrolo[2,1-*b*]oxazolo-5-onas **4** y **5** respectivamente.

Para tal fin, los compuestos *trans-3* y *cis-3* fueron tratados con la hexametidisilazida de litio (LiHMDS) que es una base fuerte sin capacidad nucleófila, lo cual evita la apertura del oxazol en la posición C-8a*S* y puede generar el carbanión estabilizado en C-6.

Los compuestos *trans-3* y *cis-3* se hicieron reaccionar con LiHMDS (1M, THF) bajo atmósfera de N₂ a 0 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C por 2 horas,⁶ tiempo en el cual se consumió toda la materia prima. Esquema 4



Esquema 4

Los compuestos **4** y **5** fueron caracterizados por RMN-¹H y ¹³C.

El compuesto **4** se obtuvo con un rendimiento del 95% y en el espectro de RMN-¹H se observó en 5.0 ppm una señal doble con $J = 1.4$ Hz asignada al H-6*bS*, por medio de esta se determinó una relación *trans* entre el H-6*aR*. Por otro lado, el compuesto **5** se obtuvo con un rendimiento del 92% y en el espectro de RMN-¹H se observó en 5.59 ppm una señal doble con $J = 5.0$ Hz, determinando una relación *cis* entre el H-6*bS* y el H-6*aS*.

Estos compuestos fueron cristalizados de hexano/diclorometano y la configuración absoluta de cada centro quiral fue asignada por el análisis de difracción de rayos-X. Figura 2.⁷

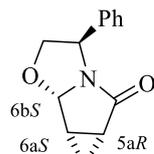
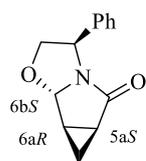
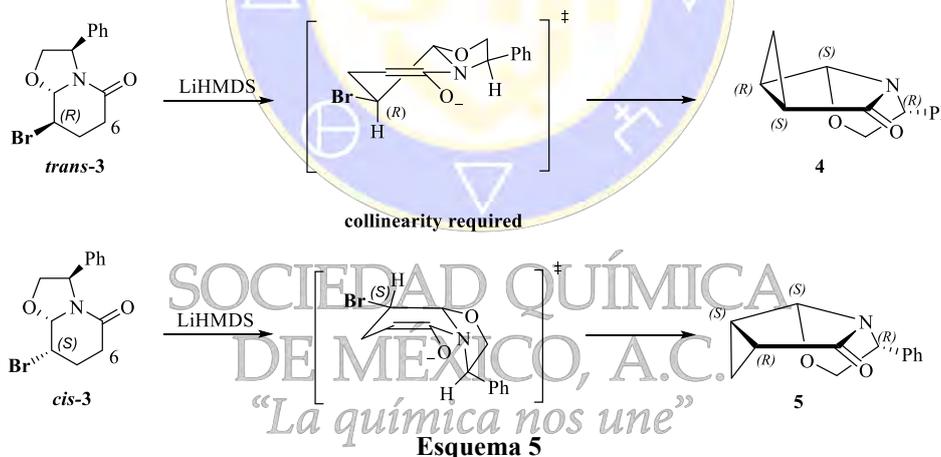


Figura 2. Diagrama ORTEP de los compuestos 4 y 5

La diastereoespecificidad observada en este proceso podría explicarse de la siguiente manera. El tratamiento de *trans*-3 o *cis*-3 con LiHMDS genera el carbanión estabilizado en C-6, y solo la transición que tiene el átomo de bromuro en C-8 en una disposición pseudo ecuatorial y con la colinealidad requerida puede llevar a cabo la reacción de sustitución intramolecular diastereoespecífica. Esquema 5



Conclusiones

- Los compuestos *trans*-3 y *cis* 3 se obtuvieron en buenos rendimientos y la relación diastereoisomérica depende del agente bromante utilizado.
- Se establecieron las condiciones de reacción para la ciclopropanación diastereoespecífica de los compuestos *trans*-3 y *cis*-3 que permitió sintetizar 4 y 5 en 95% y 92% de rendimiento respectivamente. Este es el primer trabajo que reporta la síntesis de estos diastereoisómeros en un solo paso. Además es la primera vez que se describen datos espectrales completos y rayos X de los compuestos 4 y 5.

Bibliografía

- [1].(a) Schwarz J. B.; Meyers A. I., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1732; (b) Munchhof M. J. , Meyers A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5399; (c) Munchhof ,M. J. , Meyers A. I., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7084; (d) Groaning M. D. , Meyers A. I., *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 9843.

- [2].(a) Amat M., Escolano C., Lozano O., Llor N., Bosch J., *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3139; (b) Amat M., Escolano C., Llor N., Lozano O., Gómez-Esqué A., Griera R., Bosch J., *ARKIVOC*, **2005**, *ix*, 115; (c) Amat M., Llor N., Hidalgo J., Escolano C., Bosch J., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 1919.
- [3].(a) Terán J. L., Gnecco D., Galindo A., Juárez Bernes J., S., Enríquez R. G., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, 357; (b) Roa L. F., Gnecco D., Galindo A., Terán J. L., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, 3393.
- [4].Terán, J. L., Gnecco, D., Galindo A., Juárez J., Bernés, S., Enríquez, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 357.
- [5].(a) Tan, Ch. K.; Yu, W. Z.; Yeung, Y.; *Chirality*, **2014**, *26*, 328; (b) Taber D. F.; DeMatteo, P. W.; *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 4235; (c) Chen, J.; Chang, S.; Zhou, L.; Yeung, Y.; *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6456.
- [6].Zhao P, Condo A, Keresztes I, Collum D.B, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3113.
- [7].CCDC-964922 (para 4), CCDC-964323(para 5).



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y evaluación biológica de nuevas oximas esteroidales.

Reyna Zeferino-Díaz,^{1,2} Leticia Olivera-Castillo,³ Nuvia Kantún-Moreno,³ Alberto Dávalos,⁴ Rossana Rodríguez-Canul³, Jesús Sandoval-Ramírez,² María A. Fernández-Herrera.^{1*}

¹ Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida. Km 6 Antigua Carretera a Progreso. Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., México. ² Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Ciudad Universitaria, 72570, Puebla, Pue., México. c) Departamento de Recursos del Mar, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida. Km 6 Antigua Carretera a Progreso. Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., México. d) IMDEA Food Institute, CEI UAM+CSIC, Carretera de Cantoblanco 8, 28049 Madrid, España.

zeferino.diaz@correo.buap.mx

Resumen

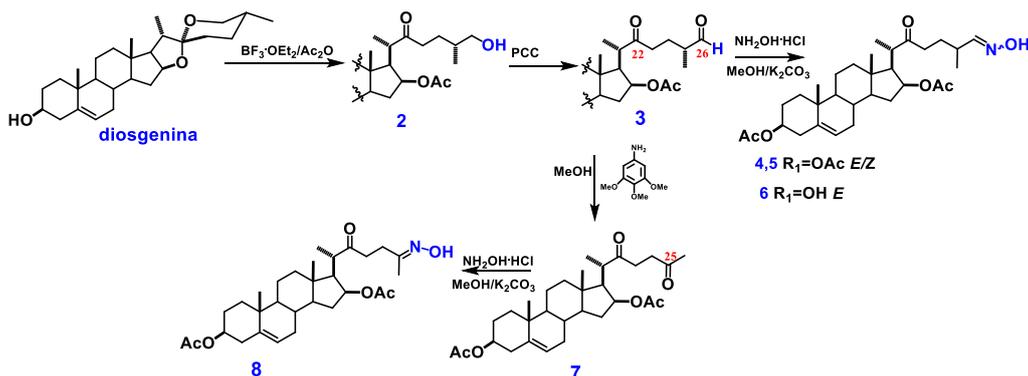
Se sintetizaron nuevas oximas esteroidales 22-oxocolestánicas a partir de la diosgenina, estos compuestos fueron evaluados para conocer su actividad antiinflamatoria en un modelo de inflamación aguda en oreja de ratón, utilizando el glucocorticoide dexametasona como control positivo, las oximas esteroidales que mostraron mayor actividad antiinflamatoria fueron evaluadas en genes que están involucrados en los procesos de inflamación como como el Factor de Necrosis Tumoral alfa (*TNF- α*), Interleucina 6 (*IL-6*), Ciclooxygenasa 2 (*COX-2*) y Factor de Inhibición de Macrófagos (*MIF*) mostrando que algunos nuevos derivados poseen actividad antiinflamatoria.

Introducción

La inflamación es una respuesta natural de protección de los organismos, ante algún daño o infección e involucra eventos celulares y señales químicas; por ejemplo, a través de citocinas y quimiocinas, que generan una amplia gama de respuestas biológicas, que emplea un enorme consumo de energía metabólica. En algunas situaciones la inflamación transcurre hacia una situación crónica que conlleva al desarrollo de enfermedades, como artritis reumatoide, osteoartritis, enfermedades inflamatorias del colon, arterosclerosis, psoriasis, entre otras. Los tratamientos tradicionales contra un proceso inflamatorio emplean fármacos no esteroidales, como la aspirina, el ibuprofeno o celecoxib. Sin embargo, estas moléculas en muchos casos tienen un efecto secundario dañino sobre la mucosa gástrica. Por lo tanto, es deseable encontrar nuevos fármacos que proporcionen una respuesta inmunológica apropiada, con menos o ningún efecto secundario. En este trabajo se sintetizaron oximas esteroidales a partir del espiroetano diosgenina (Dg), estos nuevos compuestos fueron evaluados en actividad antiinflamatoria, en un modelo agudo de oreja de ratón.¹ De acuerdo, a los resultados se escogieron los compuestos con mejor respuesta antiinflamatoria a nivel tópico y se evaluó su efecto sobre la expresión génica de marcadores del proceso inflamatorio, como el Factor de Necrosis Tumoral alfa (*TNF- α*), Interleucina 6 (*IL-6*), Ciclooxygenasa 2 (*COX-2*) y Factor de Inhibición de Macrófagos (*MIF*).

Discusión de resultados

Las oximas esteroidales fueron sintetizadas a partir de Dg, primero se realizó la apertura regioselectiva de los anillos E y F, proporcionando el derivado diacetato de (25*R*)-26-hidroxi-22-oxocolesta-5-en-3 β ,16 β -diilo **2**, con el cual, mediante una oxidación se obtuvo el correspondiente diacetato de (25*R*)-22,26,dioxocolesta-5-en-3 β ,16 β -diilo **3**; a partir de este aldehído se pusieron en práctica dos metodologías para obtener las oximas esteroidales, la primera, hacer reaccionar **3** en condiciones de oximación clásicas con hidroxilamina para obtener los diacetatos de(25*R*)-(26*E/Z*)-26-hidroximino-22-oxocolesta-5-en-3 β ,16 β -diilo **4** y **5**, y los acetatos de (25*R*)-(26*E/Z*)-26-hidroximino-3 β -hidroxi-22-oxocolest-5-en-16 β -iilo **6**. La segunda metodología consistió en hacer reaccionar **3** con 3,4,5-trimetoxianilina la cual promovió la pérdida de un átomo de carbono obteniendo así un grupo cetona en la posición C-25 el diacetato de 27-nor-22,25-dioxocolesta-5-en-3 β ,16 β -diilo **7**, con el cual se obtuvo la correspondiente oxima diacetato de 27-nor-(25*E*)25-hidroximino-22-oxocolesta-5-en-3 β ,16 β diilo **8**.

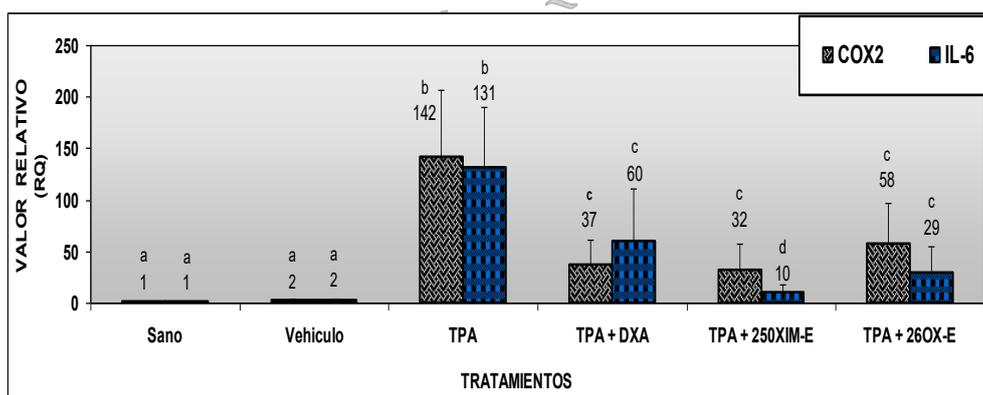


Esquema 1. Ruta de síntesis de oximas esteroidales En 4,5,5 falta colocar una R en 3. Amplia las flechas al menos del tamaño de tu reactivo.

La evaluación biológica se llevó a cabo bajo un modelo murino (*Mus musculus*), la cual consistió en la aplicación tópica de un proinflamatorio (TPA) ² por 6 h en la oreja derecha del ratón, con esto se aumentó la expresión relativa de los genes *COX-2*, *TNF- α* , *IL-6* y *MIF* involucrados en el proceso de inflamación. La expresión de todos ellos nos indicó que el TPA funcionó como un pro-inflamatorio³. Se probaron nuevas oximas esteroidales como tratamiento para conocer su actividad antiinflamatoria y se utilizó dexametasona (DXA) como control positivo para disminuir la inflamación. La expresión de los genes disminuyó considerablemente en las orejas tratadas tópicamente con el desinflamatorio (DXA) utilizando una concentración de 250 μ g, mientras que los tratamientos con oximas esteroidales se utilizaron en una dosis más baja de 125 μ g y se observó el decremento en la expresión de los genes *TNF- α* , *COX-2*, *IL-6* y *MIF*. *COX2* e *IL-6*

El proinflamatorio TPA indujo la expresión del gen *COX-2* y el gen *IL-6* a las 6 horas en el modelo de inflamación aguda¹. El gen *COX-2* incrementó su expresión 140 veces más y el gen *IL-6* incrementó su expresión 130 veces en las orejas tratadas con TPA en comparación con las orejas sin tratamiento (sano) o con el vehículo (acetona). Por su parte, la expresión de *COX-2* disminuyó drásticamente en las orejas tratadas tópicamente con Dexametasona (74%) la oxima **8** (77%), **4** (63%) y **6** (90%).

Para el caso del gen *IL-6*, la oxima **8** fue la que tuvo un mayor efecto antiinflamatorio, en ambos casos, la reducción en la expresión de estos genes fue a la mitad de la dosis empleada para la Dexametasona. (Ver gráfica 1)



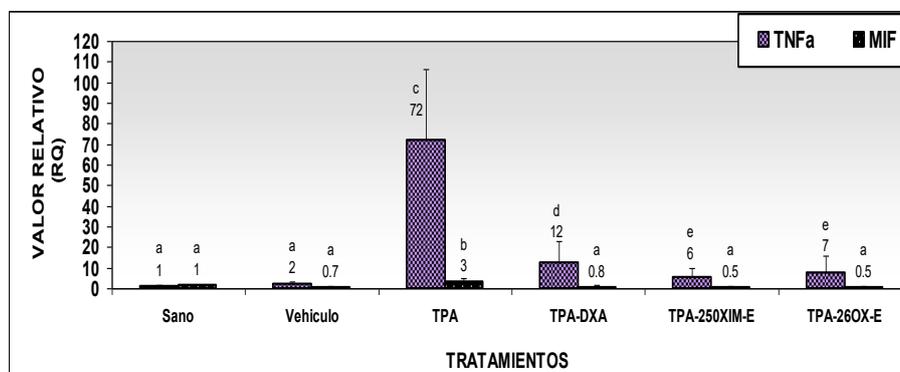
Gráfica 1: Análisis de expresión relativa por RT-PCR en tiempo real de los genes *COX-2*, *IL6*

TNF- α y *MIF*

El gen *TNF- α* se expresó aproximadamente 70 veces más en comparación con la condición no tratada, mientras que el gen *MIF*, incrementó su expresión 3 veces más en las orejas tratadas con TPA en comparación con las orejas sin tratamiento (sano) o con el vehículo (acetona). La expresión del gen

TNF- α decreció considerablemente en las orejas tratadas tópicamente con el des inflamatorio Dexametasona (DXA) y en las oximas **4**, **6** y **8**.

Mientras que la expresión de MIF disminuyó en las orejas tratadas tópicamente con Dexametasona (67%), **8** (84%), **4** (84%) y **6** (67%). Como en los casos anteriores, la reducción en la expresión de este gen fue a la mitad de la dosis empleada para la Dexametasona. (Ver la gráfica 2).



Gráfica 2: Análisis de expresión relativa por RT-PCR en tiempo real de los genes TNF- α y MIF

La evaluación de MIF fue importante ya que una característica observada en las orejas tratadas oximas fue la falta de edema, pero la presencia de rubor. Durante la inflamación, los macrófagos son en particular, la mayor fuente de MIF. Esta proteína estimula la expresión y secreción de citocinas pro-inflamatorias como son el TNF- α , el interferón (IFN- γ), IL-1 β , entre otros, y contra regula el efecto antiinflamatorio de los glucocorticoides^{4,5}. Además, disminuye la apoptosis dependiente de p53 lo que conlleva a un incremento de la vida media de los macrófagos activados, y por lo tanto a una amplificación de la respuesta inflamatoria. Ambas oximas redujeron la expresión de MIF a niveles similares a un tejido sano. Por otro parte, en todos los resultados se observó que la aplicación de la acetona (vehículo) no aumenta la expresión relativa de todos genes comparándolos con el tejido sano, al cual se le aplicó agua ($P < 0.05$). MIF se expresa en etapas tempranas de la inflamación en la dermatitis alérgica o de contacto por irritantes tales como el TPA. Más aún MIF se asocia con: fotodermatitis, psoriasis, vitiligo y alopecia. Considerando que MIF juega un papel importante en la inmunopatogénesis de desórdenes cutáneos, la búsqueda de moléculas que inhiban MIF es de importancia. Las oximas tienen potencial como moléculas inhibitorias de MIF.

Materiales y métodos

El experimento se realizó en las instalaciones de CINVESTAV Mérida. Se utilizaron ratones machos de la cepa CD1 (30 ± 5 g). Estos se criaron en el bioterio del CINVESTAV Zacatenco. Los animales se trasladaron al área experimental del laboratorio de Nutrición en donde se mantuvieron en periodo de aclimatación de 7 días. Durante la aclimatación y el experimento se les proporcionaron condiciones controladas de luz (12 h), oscuridad (12 h), humedad relativa ($65 \pm 20\%$) y temperatura ambiental (23 ± 2 °C).

Conclusiones

Las oximas **4** y **8** presentaron mayor actividad antiinflamatoria en el modelo agudo de oreja de ratón. A nivel transcripcional las dos oximas inhiben la expresión de los genes COX-2, TNF α , IL6 y MIF. MIF está asociado con varias patologías cutáneas. Las oximas esteroidales inhiben la expresión de MIF. Estas sustancias presentan un alto potencial dermatológico.

Bibliografía

- Gabor, M.; Edit. Akademiai Kiado **2000**, 17-36
- Murakawa M.; Yamaoka K.; Tanaka Y.; Fukuda Y. *Biochem Pharmacol.* **2006**, *71*, 1331-6.
- Lee, SH.; Kim, DW.; Eom SA, Jun SY.; Park M.; Kim DS.; Kwon HJ.; Kwon HY.; Han KH.; Park J.; Hwang HS.; Eum WS.; Choi SY. *BMB Rep.* **2012**, *45*, 354-9.
- Coutinho A.E.; Chapman K.E. *Mol Cell Endocrinol.* **2011**, *335*, 2-13.
- Ríos-Yuill, J. M.; Mercadillo-Perez, P. *Indian J. Dermatolog.* **2013**, *58*, 157.

Síntesis de β -enamino ésteres quirales a partir de propialato de metilo. Su utilidad en la preparación de 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos quirales.

Hugo Pilotzi, Dino Gnecco,* María L. Orea,* Jorge R. Juárez, David M. Aparicio, y Joel L. Terán

Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Edif. IC9, Complejo de Ciencias, C. U. 72570 Puebla, Pue., México. Email: hugo.pilotzi@yahoo.com

Resumen

En éste trabajo describe un procedimiento eficiente para sintetizar β -enamino ésteres quirales mediante la reacción de condensación de propialato de metilo **1** con aminas quirales enantiopuras. Adicionalmente se describe la aza-annulación de estos β -enamino ésteres quirales con cloruro de acrililo que permitió obtener los correspondientes 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos quirales en altos rendimientos.

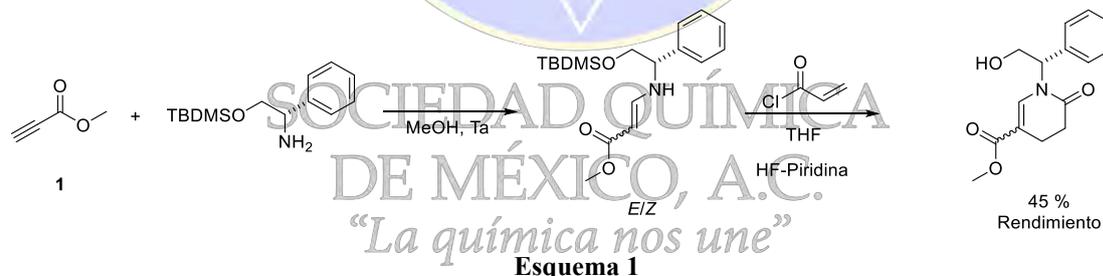
Introducción

Los β -enamino ésteres son compuestos derivados de propialato de metilo o β -ceto ésteres. En cuanto su reactividad, de estos compuestos, puede ser bien entendida examinando la distribución electrónica en el sistema conjugado. Por ejemplo, el átomo de carbono de la posición β respecto al átomo de nitrógeno tiene mayor densidad de electrones, y por lo tanto puede reaccionar con electrófilos. Por otra parte, el átomo de carbono de la posición α respecto al átomo de nitrógeno presenta menor densidad de electrones y es susceptible de reaccionar con nucleófilos¹⁻³.

Los reportes sobre los rendimientos en la síntesis β -enamino ésteres derivados de propialato de metilo **1** son en general de muy bajos. Estos compuestos son utilizados como intermediarios en la síntesis de productos naturales. Además, son el material de partida para la síntesis de 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos, compuestos ampliamente usados como materias primas en la síntesis de alcaloides.⁴⁻⁶

Exposición

Dechoux y colaboradores,⁷ publicaron que la condensación de **1** con (*S*)-(-)-2-fenilglicinol protegido con TBDMSO generaron el correspondiente β -enamino éster con un 28% de rendimiento (no informan los datos espectrales). Finalmente, su aza-annulación con cloruro de acrililo les permitió obtener el (*S*)-1-(2-hidroxi-1-feniletíl)-6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilato de metilo en 45% de rendimiento. Esquema 1.



Discusión de resultados

Considerando los resultados reportados por Dechoux y colaboradores decidimos investigar nuevas condiciones de reacción y procedimientos que nos permitieran mejorar los rendimientos de este proceso.

Síntesis del β -enamino éster **5** derivado de la (*S*)-(-)-1-feniletan-1-amina **2**.

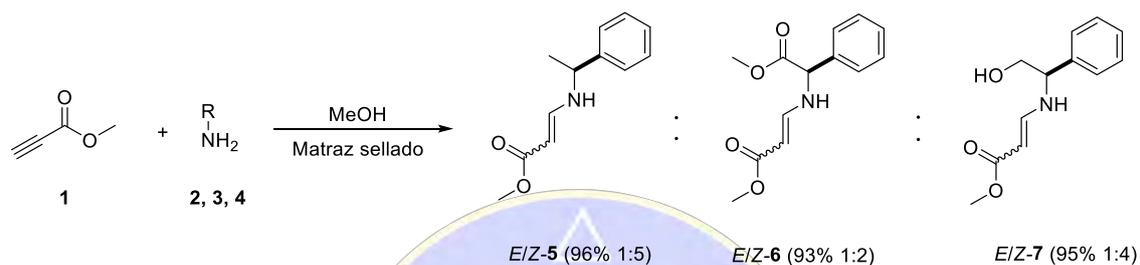
A una solución de **2** (1.0 eq.) ya sea en Et₂O, THF o MeOH a 0 °C, fue agregado gota a gota el propialato de metilo (1.2 eq) y la reacción se agito a temperatura ambiente por 4 horas. La cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción mostro una cantidad proporcional de la amina **2** y el β -enamino éster **5**. Sin embargo en placa fina no se observó la presencia del propialato de metilo **1**.

El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna y el β -enamino éster **5** fue obtenido como un sólido amorfo en un 45 % de rendimiento (relación *E/Z* 1:4, determinada por RMN-¹H).

Basados en éste resultado, asumimos que el propialato de metilo es volátil, y es la causa del bajo rendimiento del proceso. Para comprobar la volatilidad del propialato de metilo **1** se colocó en placa fina de sílice y al cabo de cinco minutos ya no fue observada en la placa.

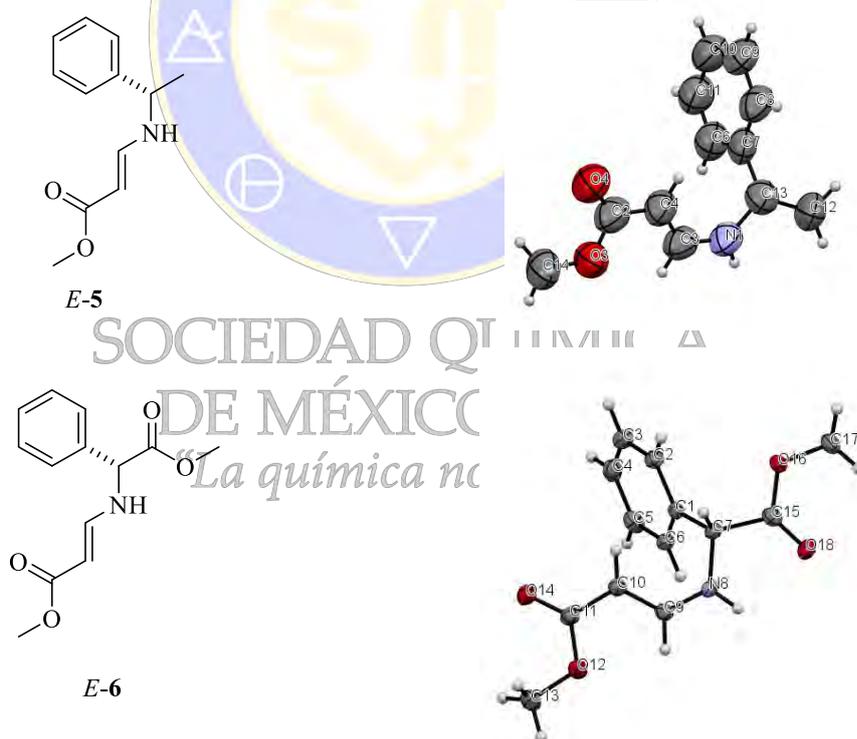
Bajo estas consideraciones, llevamos a cabo la reacción en un sistema cerrado. A una solución de (*S*)-(-)-1-feniletan-1-amina **2** (1.2 eq) en MeOH a 0 °C, en un matraz sellado con una septa de goma, fue agregado gota a gota el propionato de metilo **1** (1.2 eq). Finalmente, la reacción fue agitada por 4 horas a temperatura ambiente y por cromatografía en capa fina se confirmó el consumo total de la amina. El disolvente fue evaporado bajo presión reducida y el β-enamino éster **5** fue obtenida con un rendimiento del 96 % como un sólido amorfo amarillento (relación *E/Z* 1:5).

La reacción de (*R*)-(-)-2-amino-2-fenilacetato **3** y (*R*)-(-)-2-fenilglicinol **4** con propionato de metilo bajo las mismas condiciones descritas permitió obtener el β-enamino éster **6** en un rendimiento del 93 % como un sólido amorfo (relación *E/Z* 1:2) y el β-enamino éster **7** en un rendimiento del 95 % como un aceite amarillento (relación *E/Z* 1:4). Esquema 3.



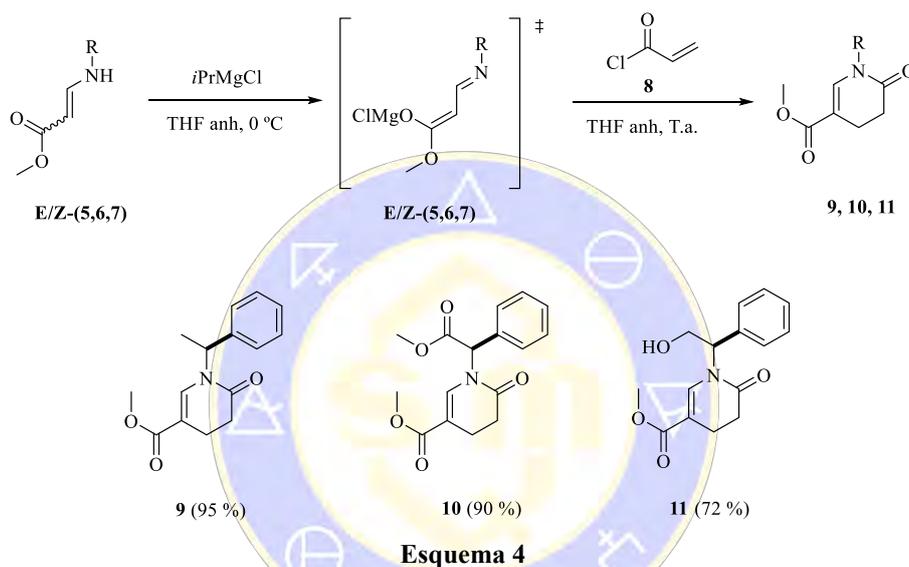
Esquema 3

Los sólidos amorfos *E/Z*-5 y *E/Z*-6 fueron cristalizados en éter dietílico y el análisis por rayos X de cada compuesto cristalino mostró solo el isómero *E*-5 y *E*-6, respectivamente. Figura 1.



La reacción de *E/Z*-6 con cloruro de acrililo bajo las mismas condiciones DIO EL 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilato quiral **10** en 50 % de rendimiento. De la mezcla *E/Z*-7 se obtuvo una mezcla compleja descrita por Dechoux y colaboradores. La reacción del β-enamino éster protegido *E/Z*-TBDMS-7⁸ con cloruro de acrililo **8** dio el correspondientes 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilato **11** en 48 % de rendimiento después de la desprotección y purificación por cromatografía en columna.

Para mejorar el rendimiento en ésta etapa a una solución del β-enamino éster *E/Z*-5 en THF, a 0 °C, se le agrego *i*PrMgCl y se agito durante 30 min para generar el amiduro magnesiano. Posteriormente se agregó a la solución el cloruro de acrililo **8**. La mezcla fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente. El compuesto **9** fue obtenido en un 95 % de rendimiento después de la purificación por cromatografía en columna. El mismo procedimiento se utilizó con *E/Z*-6 Y *E/Z*-TBDMS-7. El mecanismo y rendimiento de éste proceso de describen en el esquema 4.



Conclusión

Hemos descrito un procedimiento eficiente para preparar metil β-enamino ésteres quirales en excelentes rendimientos. Este es el primer trabajo que reporta los rayos X de *E*-5 y *E*-6. También contribuimos con un método fácil para llevar a cabo la aza-annulación de estos β-enamino ésteres con cloruro de acrililo **8** para obtener 6-oxo-1,4,5,6-tetrahidropiridin-3-carboxilatos. Además es la primera vez que se reporta la síntesis de los compuestos **9** y **10**.

Bibliografía

- [1] Cone, E. J.; Gamer, R. H. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4436
- [2] Palmieri, G.; Cimarelli, C. *Arkivoc.* **2006**, *vi*, 104
- [3] Ferraz, H. M. C.; Pereira, F. L. C. *Quim. Nova.* **2004**, *27*, 1, 89
- [4] G. R. Cook, L. G. Beholz, and J. R. Stille, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 3575
- [5] K. Paulvannan and T. Chen, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6160
- [6] C. Agami, L. Dechoux, and S. Hebbe, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 2521
- [7] C. Agami, L. Dechoux, and S. Hebbe, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 5311.
- [8] T. Isobe, K. Fukuda, K. Yamaguchi, H. Seki, T. Tokunaga, and T. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7779.

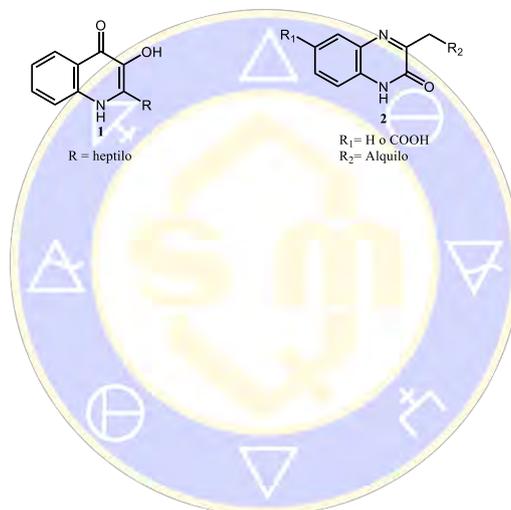
Síntesis de quinoxalinonas con actividad potencial como inhibidores del *quorum sensing* en bacterias Gram-negativas

René Blöcher, Alicia Reyes Arellano*

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Departamento de Química Orgánica. Carpio y Plan de Ayala S/N. Colonia Santo Tomás. 11340 Ciudad de México. areyesarellano@yahoo.com.mx

Una parte de nuestro trabajo está relacionado con la síntesis de compuestos con actividad biológica potencial como inhibidores del *quorum sensing* en bacterias Gram-negativas. Aquí se presentan los resultados de la síntesis de varias quinoxalinonas, las cuales fueron diseñadas como bioisómeros de 2-heptil-3-hidroxi-4-quinolona **1**, una de las moléculas del *QS* en *P. aeruginosa*.

Después de probar varias rutas de síntesis, se logró sintetizar una serie de quinoxalinonas **2**, vía una reacción de Grignard, con el fin de funcionalizar un compuesto dicarbonílico y una ciclización de este compuesto con *orto*-fenilendiamina.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

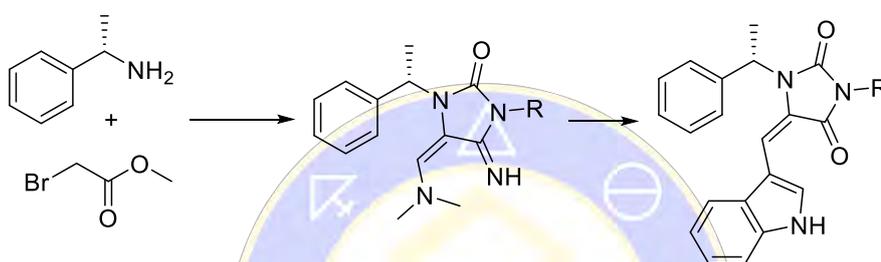
Preparación y aplicaciones sintéticas de hidantoinas quirales

Edson Barrera¹, Daniela Martínez¹, Carlos H. Escalante¹, Francisco Delgado¹ y Joaquín Tamariz^{1*}

¹ Departamento de química orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prol. Carpio y Plan de Ayala, S/N, 11340 Cd. México. E-mail: edson_barrerach@hotmail.com, jtamarizm@yahoo.com.mx.

Resumen

Se realizó la síntesis *one-pot* de las hidantoinas quirales **5a** y **5b** en altos rendimientos (88-90%), para su posterior conversión a los productos **6a** y **6b**. Se evaluó la reactividad de las hidantoinas **5a** y **6b** en medio ácido frente a diferentes heterociclos para la obtención de las series **7a-d** y **8a-d** en muy buenos rendimientos.



Introducción.

Las hidantoinas son moléculas de gran interés tanto biológico como sintético. Existen numerosas hidantoinas de importancia farmacológica y agrícola, tales como la fenitoína, que es un fármaco empleado en el tratamiento de la epilepsia, la hidantocidina, utilizado como herbicida, y las 5-hidroxi- y 5-alkilidenedihidantoinas, a las que recientemente se les han atribuido efectos antiinflamatorios^{a, e}, además se han aislado un gran número de productos naturales que contienen el núcleo de la hidantoina en sus moléculas tales como las hidantoinas aisladas de organismos marinos como las Parazoantinas A y D así como la Aplisinopsina y algunos de sus derivados^{b, c, d} (Figura 1).

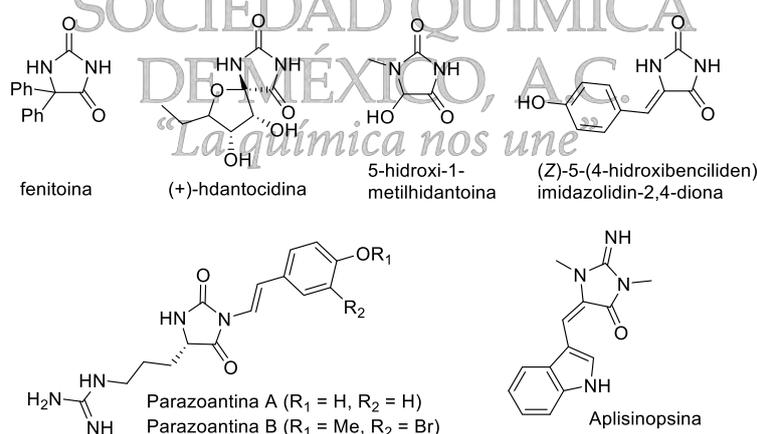
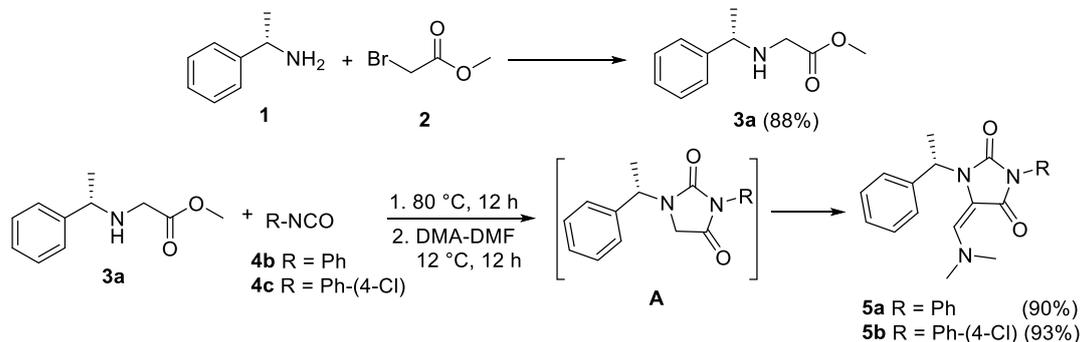


Figura 1: Hidantoinas naturales y sintéticas con actividad biológica

Por lo tanto, en este trabajo se describe un nuevo método para la síntesis de hidantoinas 5-dimetilaminometilénicas quirales y la evaluación de reactividad del sistema enamínico.

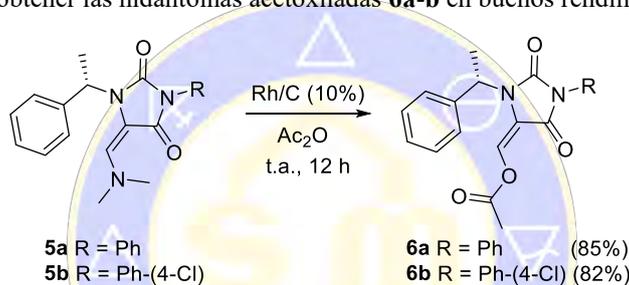
Se obtuvieron las hidantoinas **5a-b** a través de una reacción *one-pot*. La reacción entre el glicinato **3a** y los isocianatos **4a-b** llevó a la formación de las hidantoinas (A), las cuales reaccionaron con el

DMADMF, para obtener las hidantoinas **5a-b**, en rendimientos del 90 y 93%, respectivamente (**Esquema 1**).



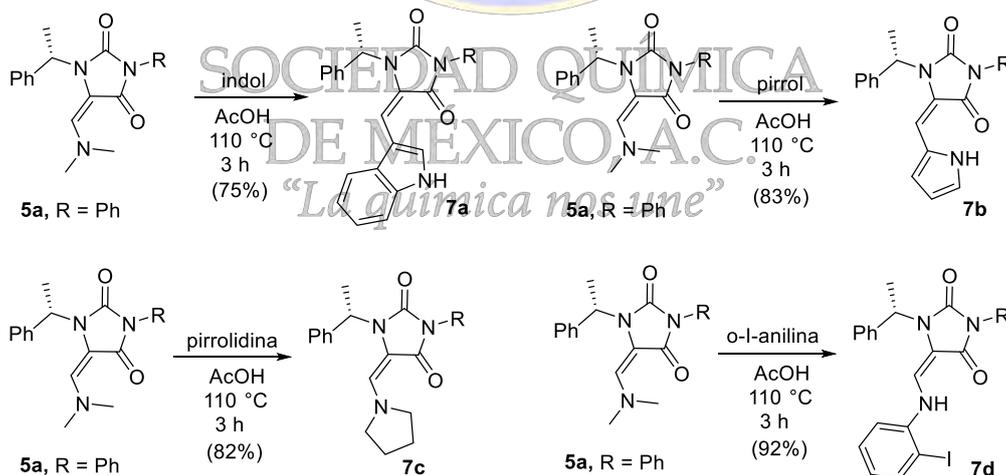
Esquema 1. Ruta sintética de hidantoinas quirales 5a-b.

Se llevó a cabo la reacción de adición con las hidantoinas **5a-b** bajo catálisis con Rh/C en presencia de anhídrido acético para obtener las hidantoinas acetoxiladas **6a-b** en buenos rendimientos (**Esquema 2**).

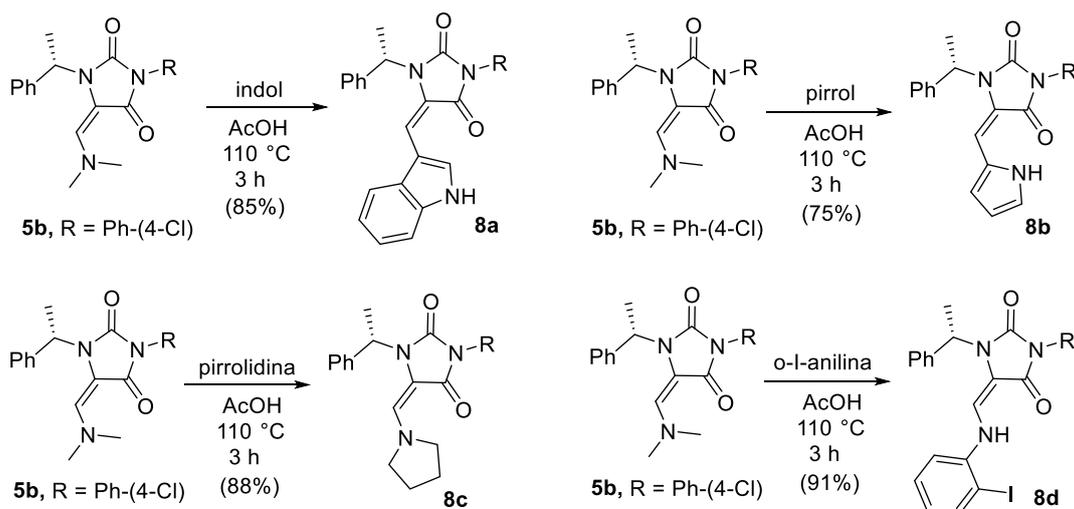


Esquema 2. Reacción para la obtención de 6a-b a partir de las hidantoinas 5a-b.

Por otra parte, se llevó a cabo la adición de aminas y heterociclos activados a las hidantoinas quirales **5a** y **5b** en medio ácido (AcOH), para obtener las hidantoinas sustituidas **7a-d** en buenos rendimientos (**Esquema 3** y **Esquema 4**).



Esquema 4. Funcionalización de la hidantoina 5a con aminas y heterociclos activados para obtener las series 7a-d



Esquema 5. Funcionalización de la hidantoína 5b con aminas y heterociclos activados para obtener las

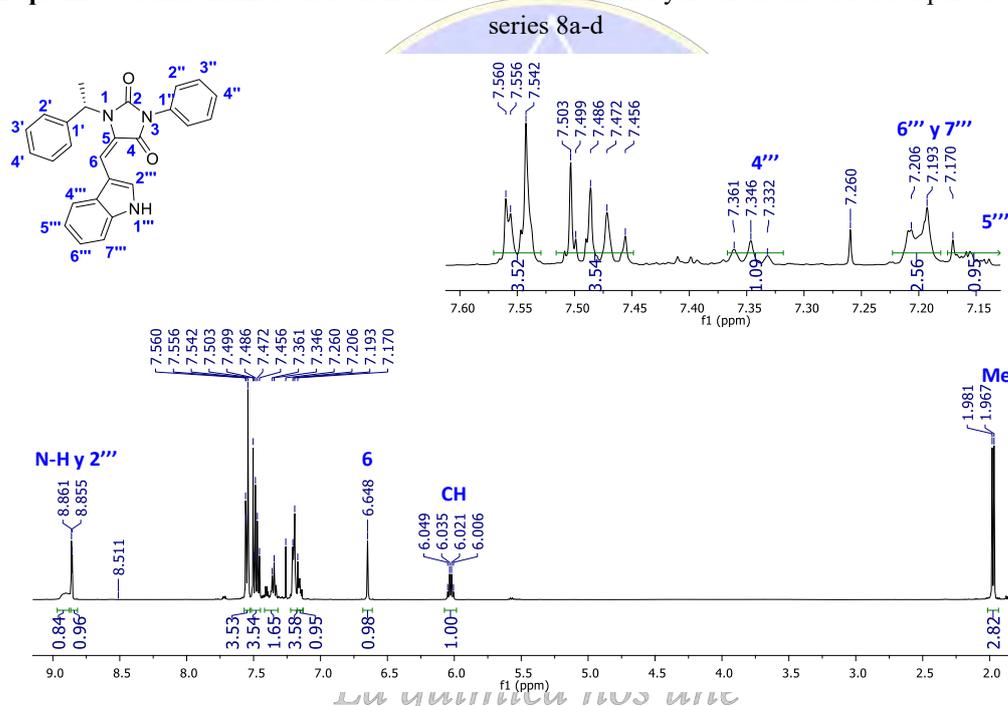


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz de 7a.

Conclusiones

Se logró realizar la síntesis *one-pot* de las hidantoínas quirales **5a-b**, mismas que fueron funcionalizadas para dar los productos acetoxilados **6a-b**. Los productos **7a-d** y **8a-d** se lograron aislar en altos rendimientos a través de la reacción de las hidantoínas quirales **5a-b** con diferentes nucleófilos en medio ácido.

Referencias

- Michalska, K. Karpiuk I.; Tyski, S. *Bioorg. Med. Chem* **2013**, *21*, 577–591.
- Liu, H.; Yang, Z.; Pan, Z. *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 5902–5905.
- Cachet, N.; Genta-Jouve, G.; Regalado, E. L.; Mokrini, L.; Amade, P.; Culioli, G.; Thomas, O. P. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1612–1615.
- Meusel, M.; Gütschow M. *Org. Prep. Proc. INT.*, **2004**, *36*, 391–443.
- Mio, S.; Kumagawa, Y.; Sugai, S. *Tetrahedron*, 1991, 2133–2144.

f. Jerezano, A. V. *Preparación de Enaminonas y su Aplicación en la Síntesis de Heterociclos*. Tesis de Doctorado en Ciencias Quimicobiológicas, ENCB-IPN, 2013.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Ensamblado capa por capa de una película delgada reactiva con entrecruzado covalente de PVDMA Y PEI

M.C. Martha Elena Ávila Cossío; Dr. Ignacio A. Rivero Espejel*.

Centro de Graduados e Investigación. Instituto Tecnológico de Tijuana. Apdo. Postal 1166. Tijuana, B. C. 22000, México. E mail: irivero@tectijuana.mx.

Resumen

En este estudio se llevó al cabo la síntesis del monómero vinil-dimetil-azlactona a partir de ácidos *N*-acrilóilos derivados de aminoácidos; se sintetizó el polímero del vinilazlactona (PVDMA) y se construyó una película reactiva por el método de capa por capa con entrecruzado covalente con el PEI (polietilenimina). La película se hizo reaccionar con el ácido 3-amino- fenil borónico para modificar su superficie y determinar sus aplicaciones posibles.

Introducción:

Los polímeros con grupos funcionales reactivos son utilizados como plataformas reactivas para una elaboración posterior de una gama amplia de materiales funcionales. en la de fármacos, modificación de superficies y bioconjugación de micro y macromoléculas. [1] Los métodos que permiten la deposición alternada de capas de polímeros, son útiles para el recubrimiento de sustratos diferentes como vidrio, silicón, oro, etc. 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. [2]. 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].

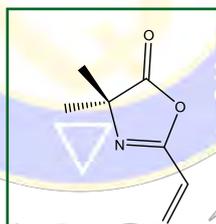


Figura 1. Vinil dimetil azlactona (VDMA).

El vinil dimetil azlactona (Fig. 1) es un monómero de un interés potencial en particular, debido a su sistema vinílico polimerizable fácilmente, que ha permitido el desarrollo de copolímeros de poli vinil dimetil azlactona (PVDMA), utilizado como plataforma para el diseño de películas funcionalizadas con azlactonas residuales. Estas azlactonas residuales pueden reaccionar con aminas, tioles y alcoholes modificando la superficie química de las películas.

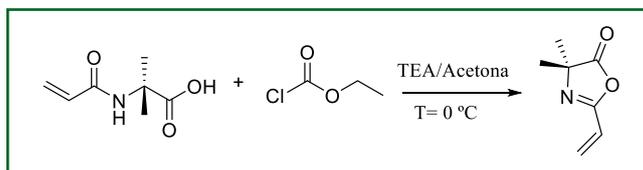
El método de capa por capa es una manera de ensamblar capas alternadas de polímeros en diversas superficies, proporcionando una estabilidad adicional, además de que se puede controlar el espesor a escala micro y nanométrica. [4]

El objetivo de este estudio es construir una película polimérica delgada de copolímeros de PVDMA y PEI (polietilenimina), con entrecruzado covalente, por el método de capa por capa, hacerla reaccionar con aminas primarias para cambiar sus propiedades fisicoquímicas y determinar sus aplicaciones posibles.

Discusión de resultados:

Para el diseño de la película polimérica reactiva fue necesario sintetizar primeramente el ácido *N*-acrilóil metil alanina a partir del ácido metil alanina y cloruro de acrilóilo en una solución de NaOH/H₂O, posteriormente, para la síntesis del vinil dimetil azlactona, se hizo reaccionar el ácido *N*-acrilóil metil alanina con clorofornato de etilo y TEA en acetona (Esquema 1). En la figura 3 se muestra un espectro del

^1H del monómero sintetizado y la zona entre 6.34 y 5.92 ppm, ampliada para una apreciación mejor. Se puede apreciar los tres dobles de dobles de los protones vinílicos, fundamentales para la polimerización, así como un singlete intenso a 1.47 ppm que integra para los 6 protones de los dos metilos.



Esquema 1. Síntesis del VDMA

La síntesis del polímero del vinil dimetil azlactona se realizó por la vía de radicales libres utilizando el azobisisobutironitrilo (AIBN) como agente iniciador y dioxano como disolvente, a 60 °C por 24 horas. Como se puede apreciar en el Esquema 2, para la construcción de la película polimérica reactiva con entrecruzado covalente, se utilizó vidrio como soporte polimérico, se lavó con acetona, etanol, metanol y agua desionizada, se secó y se introdujo en la solución del PEI, se le realizaron dos lavados con acetona para en seguida, colocarlo en la solución del PVDMA y realizarle dos enjuagues con acetona. El proceso se repitió por diez veces para construir una película con entrecruzado covalente de diez bicapas. En la Fig. 3a se muestra una imagen de FESEM de la película polimérica donde se puede apreciar que tiene una topografía homogénea y que esta adherida al sustrato y en la figura 3b se tiene una imagen digital de la película depositada en el vidrio donde se puede apreciar cierta opacidad, debida a las características a escala micro y nanométrica de la superficie.

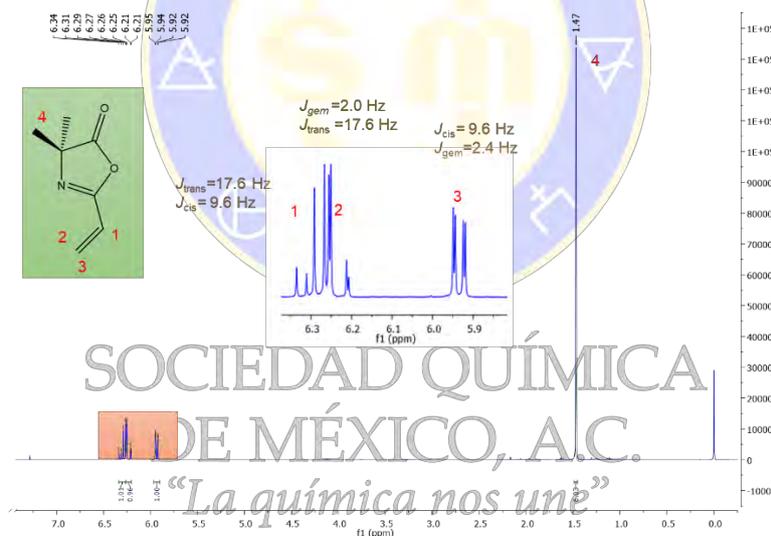
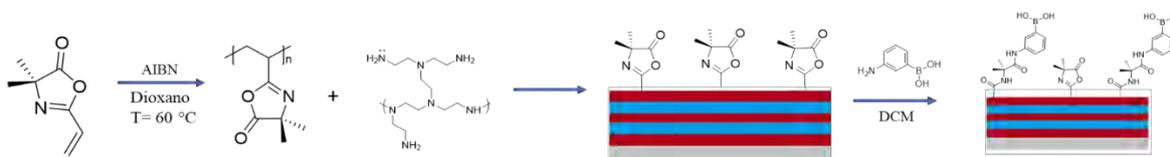


Figura 2. Espectro de ^1H del vinil dimetil azlactona.



Esquema 2. Esquema de la construcción de la película funcionalizada con 3-amino fenil borónico

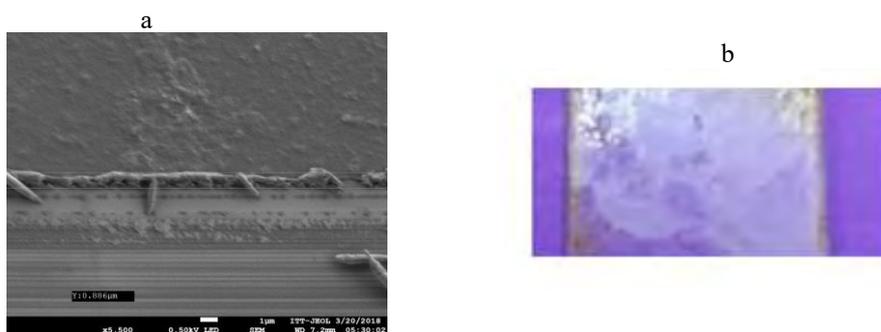


Figura 3. Imágenes de la película polimérica. a) de FESEM y b) digital de la película depositada en el vidrio.

Una vez que se tuvo construida la película polimérica reactiva, ésta se hizo reaccionar colocando la película en una solución de ácido 3-amino fenil borónico en DCM, un nucleófilo de tipo amina primaria, (Esquema 2), dejándolo reaccionar por 24 horas para posteriormente enjuagarla con acetona y dejarla secar para los estudios de FESEM.

En la Figura 4 se muestran imágenes de FESEM de la película funcionalizada con el ácido 3-amino fenil borónico, en el inciso a, se puede notar que la superficie de la película es lisa, homogénea, con características topográficas pequeñas y que el espesor de la película es de aproximadamente $3.147 \mu\text{m}$ y, en el inciso 4b se tiene una imagen de la deposición de las capas de los polímeros.

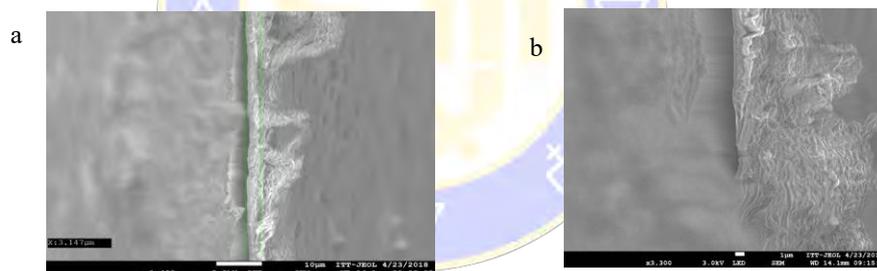


Figura 4. Imágenes de FESEM de la película funcionalizada. a) Espesor de la película y b) Deposición de las capas poliméricas.

También se le realizó un mapa de energía dispersiva a la película para analizar los elementos que se encuentran en su superficie (Figura 5) pudiendo corroborar que se encuentran depositados los elementos C, N, O y B además de un mapeo de la película (Figura 6 a) para posteriormente determinar su análisis elemental (Figura 6 b), donde se puede notar, enmarcado, que la película tiene Boro en su superficie aunque en un porcentaje muy bajo (1.25%).

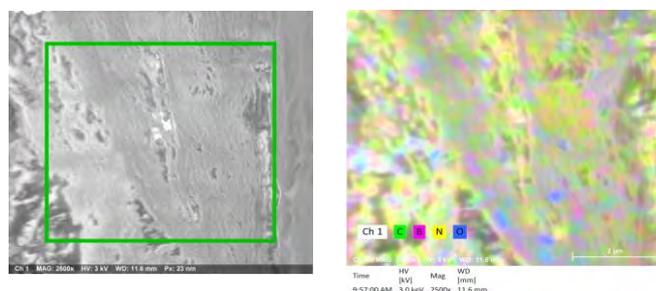


Figura 5. Mapa de energía dispersiva de la película funcionalizada.

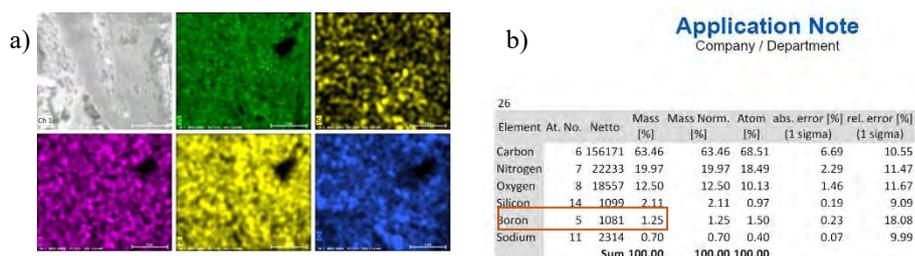


Figura 6. a) Mapeo de la película funcionalizada y b) Análisis elemental.

Se presentarán los resultados de estudio de fluorescencia de la evaluación de la película polimérica para sensor de azúcares marcados.

Conclusiones:

Se construyó una película polimérica reactiva a partir de los polímeros vinil dimetil azlactona, sintetizado vía radicales libres y con el PEI, por el método de capa por capa y entrecruzado covalente; se funcionalizó ésta con el ácido 3-amino fenil borónico, para cambiar la arquitectura molecular de la superficie de la película y determinar sus aplicaciones posibles. Mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de capas se determinó que la superficie tiene un espesor de 1.47 μm , que su superficie es homogénea y que si contiene Boro en la superficie o entre las capas.

Referencias:

1. Ho, H.T.; Levere, M. E.; Fournier, D.; Montebault, V.; Pascual, S.; Fontaine, L. Introducing the azlactone functionality into polymers through controlled radical polymerization: strategies and recent developments. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 970–977.
2. Buck, E. M.; Zhang, J.; Lynn, D. M. Layer-by-layer assembly of reactive ultrathin films mediated by click-type reactions of poly(2-Alkenyl Azlactone)s. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3951–3955.
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.
4. 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*, 23–28.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

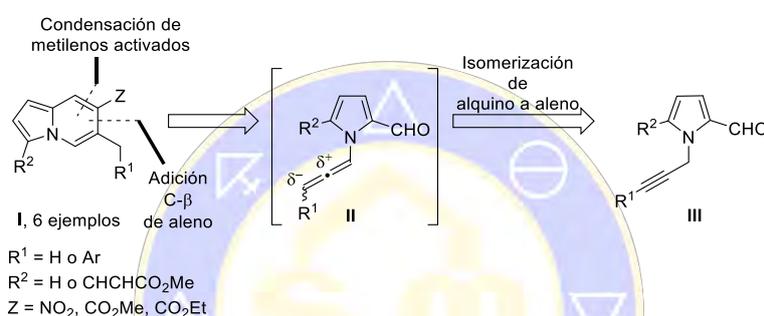
Síntesis de indolizinas vía ciclación de *N*-aleni pirroles

Fernando A. Carmona, **Carlos H. Escalante**, Eder I. Martínez Mora, Francisco Delgado, Joaquín Tamariz*

Departamento De Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prol. Carpio y Plan de Ayala s/n, 11340 Cd. De México. e-mail escalantecah@gmail.com; jtamarizm@yahoo.com.mx

Palabras clave: indolizinas, 2-formilpirrol, 6-*exo-trig*

Los heterociclos nitrogenados juegan un papel estelar en la química orgánica, las indolizinas destacan por sus importantes actividades biológicas y versatilidad como bloques para la construcción de productos farmacéuticos. En el presente trabajo se explora ampliamente las síntesis de indolizinas (**I**) a través de la ciclación entre metilenos activados y *N*-propargilen-2-formilpirroles (**III**).



Introducción

Los heterociclos nitrogenados juegan un papel estelar en la química orgánica. Alcaloides como las indolizinas son relacionados con importantes actividades biológicas como inmunosupresores, inhibidores de enzimas diversas y anticancerígenos.¹ Las indolizinas sus derivados aromáticos, no son comunes en la naturaleza; sin embargo, han sido considerados bloques de construcción de numerosos productos farmacéuticos y muchos presentan actividad biológica.

Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se ha explorado la capacidad de *N*-aleni-2-formilpirroles como intermediarios versátiles para la obtención de indolizinas mediante la adición de metilenos al carbono C- β del aleno y posterior condensación con el formilo en C-2 del pirrol. En el presente trabajo se explora ampliamente la capacidad de este método a través de procesos en cascada, que permita la obtención de indolizinas **I** directamente a partir de *N*-propargil-2-formilpirroles **II** (Figura 1).

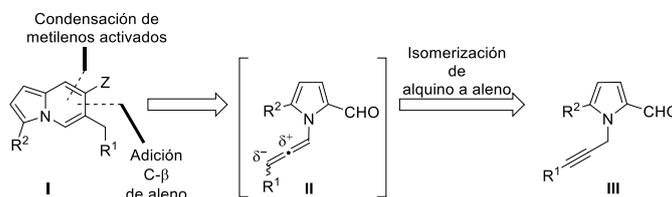
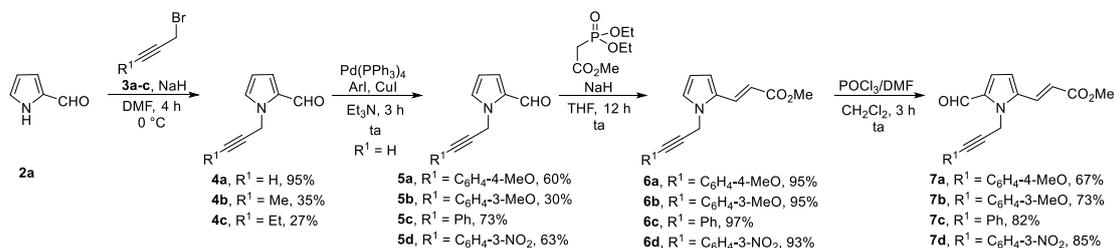


Figura 1. Análisis retrosintético para la obtención de las indolizinas **I**.

Resultados y Discusión

El 2-formilpirrol (**2a**) es capaz de realizar reacciones de *N*-propargilación eficientemente,² obteniéndose eficientemente los compuestos **4a-c**, la reacción procedió con bajos rendimientos al emplear propargilos sustituidos con grupos alquilo. Fue posible realizar la reacción de Sonogashira y obtener los pirroles **5a-d** en rendimientos de moderados a buenos. Asimismo, fue posible obtener los pirroles **6a-d** mediante la de

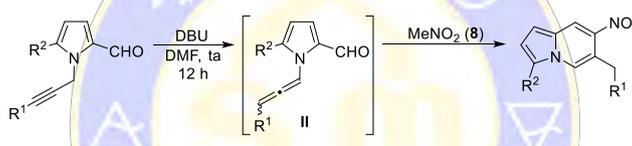
reacción de Horner-Wadsworth-Emmons a partir de la serie **5a-d**, y seguido por la formulación de Vilsmeier-Haack en el carbono C-5 del pirrol, conduciendo a la serie **7a-d** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de *N*-propargil-2-formilpirroles funcionalizados.

Se evaluó la reacción de ciclación para la obtención de **9a** mediante una metodología por etapas, a partir del aleno **IIa**, así como la síntesis one-pot de las indolizinas **9a-b**, **10b-d** y **11b-d** a partir de los pirroles **4a-b**, **5b-d** y **6b-d**, respectivamente (Tabla 1). Se observó la influencia del grupo R^1 en la eficiencia de la reacción, ya que procedió eficazmente y con conversión total sólo al utilizar el derivado con $R^1 = C_6H_4-3-NO_2$. Además, al utilizar grupos acrilato en C-2 del pirrol, la reacción sólo presentó conversión total para **11d**.

Tabla 1. Síntesis de indolizinas mediante ciclación con nitrometano (**11**).

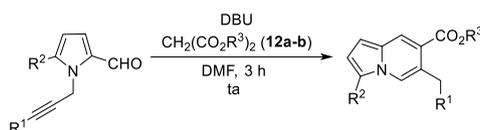


Ensayo ^a	Sustrato	Sustrato		Producto (%) ^d
		R^1	R^2	
1^b	IIa	H	H	9a (82)
2	4a	H	H	9a (25)
3	4b	Me	H	9b (6)
4	5b	$C_6H_4-3-MeO$	H	10b (7)
6	5d	$C_6H_4-3-NO_2$	H	10d (98)
7	6d	$C_6H_4-3-NO_2$	$CHCHCO_2Me$	11d (96)

^a 9, 10 **6-11** (1.0 eq), **8** (1.1 eq), **DBU** (2.0 eq); ^b **IIa** (1.0 eq), **8** (1.0 eq), **DBU** (1.0 eq);
^c Rendimiento calculado tras purificación por columna; ^e No Reaccionó.

Por otro lado, al utilizar los malonatos de dimetilo (**12a**) y dietilo (**12b**) en lugar de nitrometano (**8**), y hacerlos reaccionar con los pirroles **5d** y **7d** fue posible generar las pirrolizinas **13a-b** y **14a**, con conversión total de materia prima y en buenos rendimientos (Tabla 2).

Tabla 2. Síntesis de indolizinas mediante ciclación con malonato de dimetilo (**12**).



Ensayo ^a	Sustrato	Sustrato		Reactivo		Producto (%) ^b
		R^1	R^2	12	R^3	
1	5d	$C_6H_4-3-NO_2$	H	12a	Me	13a (70)
2	5d	$C_6H_4-3-NO_2$	H	12b	Et	13b (63)
3	7d	$C_6H_4-3-NO_2$	$CHCHCO_2Me$	12a	Me	14a (65)

^a **5** o **7** (1.0 eq), **12** (2.0 eq), **DBU** (2.0 eq); ^b Rendimiento calculado tras purificación por columna.

Todos los compuestos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas de alta resolución e infrarrojo. A continuación se presenta el espectro de RMN-¹H del compuesto **12a**, en el que se observan las señales aromáticas H-5 y H-8, mismas que son características de las indolizinas de esta serie, así como las señales del anillo de 3-nitrobenzoceno (Figura 2).

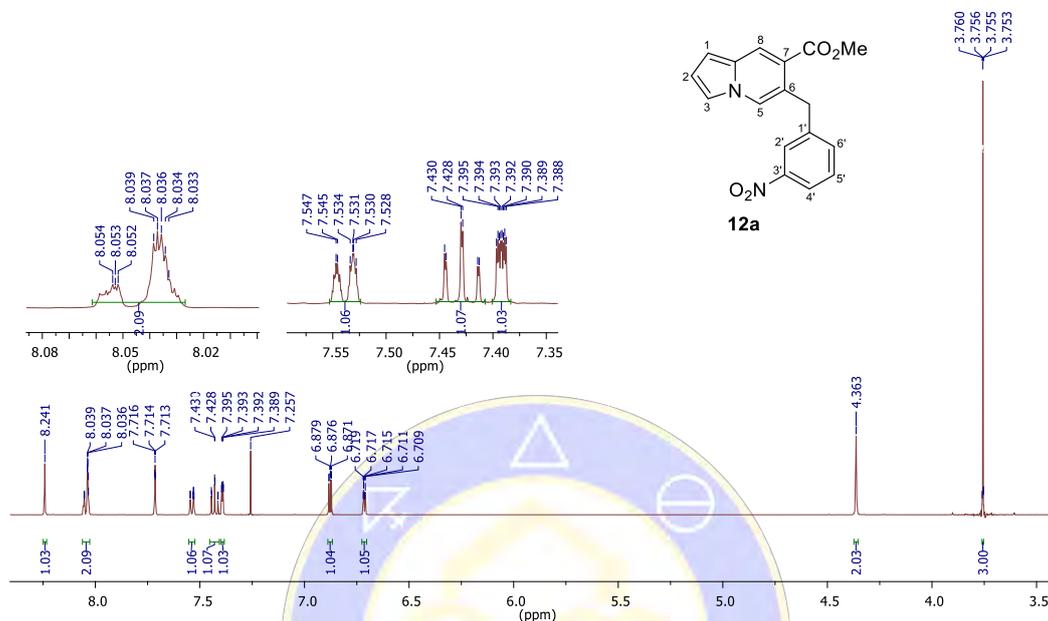
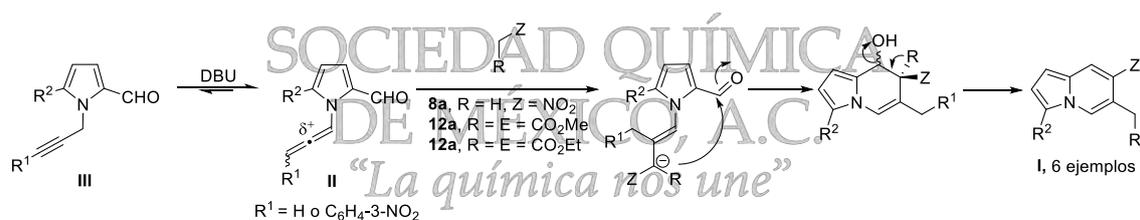


Figura 2. Espectro de RMN-¹H (500 MHz) en CDCl₃ de **12a**.

Conclusiones

La reacción en cascada de ciclación de *N*-propargilen-2-formilpirroles con metilenos activados depende directamente del efecto desactivador de los grupos unidos al fragmento alquino y es independiente de la desactivación del anillo de pirrol (Esquema 2). Esto se debe posiblemente a la formación del aleno **II**, como intermediario clave del proceso.



Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto.

Referencias

1. (a) Cook, D.; Gardner, D. R.; Pfister, J. A. *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 7326-7334; (b) Walter, S.; Fassbender, K.; Gulbins, E.; Liu, Y.; Riesel, M.; Herten, M.; Bertsch, T.; Engelhardt, B. *J. Neuroimmunol.* **2002**, *132*, 1-10.
2. Martínez-Mora, E. I.; Caracas, M. A.; Escalante, C. H.; Madrigal, D. A.; Quiroz-Florentino, H.; Delgado, F.; Tamariz, J. *J. Mex. Chem. Soc.* **2016**, *60*, 23-33.

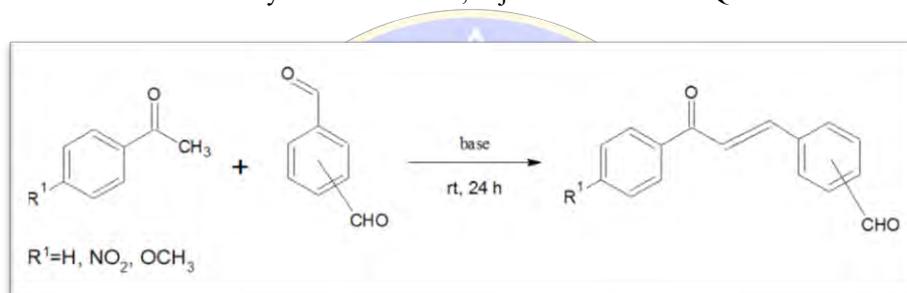
Síntesis de nuevos compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano y evaluación de su actividad antimicrobiana.

David Alberto Mendoza Jiménez, José Guillermo Penieres Carrillo, Jocelyn Concepción Cuéllar Mendoza, Diego Tapia Rodríguez, Alejandro Martínez Zaldívar, Ricardo Alfredo Luna Mora, Zabdiel Meléndez González, Fernando Ortega Jiménez, Ángeles T. Reyes.

Sección de Química Orgánica, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Av. 1 de Mayo; Col. Sta María las Torres; Cuautitlán Izcalli; Estado de México. CP 54740 davidmendoza.j93@gmail.com

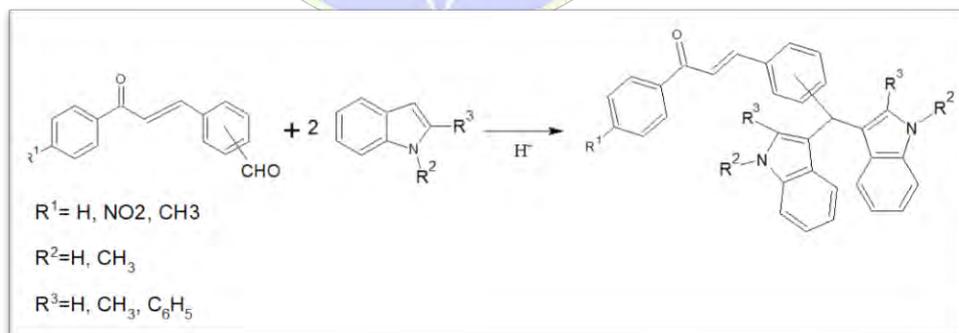
En el presente trabajo se realizó la síntesis de nuevos compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano y la evaluación de su actividad antimicrobiana. La síntesis de los compuestos se llevó a cabo mediante 2 etapas:

- i) Generación de las chalconas; esto a través de condensación aldólica cruzada entre un dialdehído aromático y una acetofenona, bajo el contexto de la Química Verde.



Formación de chalconas precursoras.

- ii) Generación de los diindolilmetanos; a través de la reacción de sustitución electrofílica aromática entre diversos indoles y los aldehídos libres de la reacción anterior.



Formación de híbridos chalcona-diindolilmetano.

Dichos productos fueron purificados por métodos cromatográficos y posteriormente caracterizados por técnicas espectroscópicas (RMN DE ^1H y de ^{13}C , Espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo). La evaluación antimicrobiana se llevó a cabo contra cepas ATCC de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Cándida albicans* obteniéndose resultados satisfactorios para al menos 3 de los compuestos sintetizados.

Introducción

A lo largo de la historia moderna de la civilización, el estudio de la química orgánica ha sido de importancia trascendental para el desarrollo de la sociedad. La continua invención de nuevos métodos de reacción lleva eventualmente a mejoras en la síntesis de compuestos de interés ya conocidos, o bien, permite la obtención

de nuevos y novedosos compuestos para la investigación de sus propiedades y usos. Los modernos métodos de síntesis tienden a mejorar las implicaciones económicas, de impacto ambiental y de tiempos de reacción. Lo anterior es logrado frecuentemente mediante el empleo de fuentes de energía alternativas a la energía térmica convencional como son el infrarrojo, el ultrasonido, las microondas y la energía mecánica (triboquímica).

En otro sentido, las chalconas y sus derivados han sido estudiadas profundamente en su síntesis y sus propiedades biológicas. Se ha observado que, dependiendo de sus sustituyentes hidroxilo, poseen un amplio espectro de actividades tales como: antivirales, antiinflamatorias, anti-leishmania y fungicidas, entre otros. Además, se ha visto que al ser precursores biosintéticos de los flavonoides, poseen muchas de sus propiedades.¹ Debido a lo anterior, se han investigado nuevos métodos de síntesis que permiten obtener este tipo de compuestos de forma rápida, económica y con buenos rendimientos.^{2 3}

Por otro lado, el indol y sus derivados también han sido ampliamente estudiados en su síntesis y actividad biológica. Específicamente el caso del 3,3'-diindolilmetano (DIM) ha sido investigado ampliamente debido a su actividad citotóxica.⁴ Este compuesto se produce de manera natural en el organismo humano posterior a la ingesta de vegetales crucíferos como brócoli, col, col de Bruselas y coliflor, puesto que éstos contienen indol-3-carbinol (I3C), el que, en las condiciones ácidas del estómago, se dimeriza formando el DIM. Recientemente se ha generado una gran oferta de suplementos alimenticios con este compuesto, debido a los efectos benéficos sobre el organismo. Con base a todo lo mencionado anteriormente, se tuvo la idea de generar esta investigación con el propósito de evaluar la actividad biológica tanto del diindolilmetano como de las chalconas pero de manera conjunta, esto es, mediante moléculas de tipo híbrido.

En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos que contienen a las estructuras de las chalconas y de los DIM's, utilizando como fuente de energía alterna infrarrojo en una etapa del proceso de síntesis. Lo anterior es debido a que la reacción se lleva a cabo en menor tiempo y con un menor consumo energético, lo cual es afín a la filosofía de Química Verde. Adicionalmente, se evaluó la actividad biológica de estos compuestos contra cepas de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Candida albicans*.

Objetivo general del proyecto:

Realizar la síntesis de una serie de compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano y evaluar su actividad antimicrobiana.

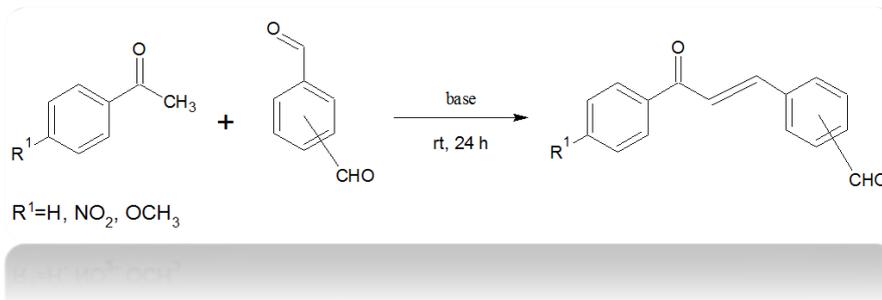
Objetivos particulares:

1. Obtener los productos intermedios (chalconas) que permitan llevar a cabo la reacción de obtención de los sistemas híbridos.
2. Obtener los sistemas de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano y realizar su purificación mediante técnicas cromatográficas.
3. Realizar la caracterización espectroscópica de los compuestos de tipo híbrido, mediante RMN de ¹H y ¹³C, espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas.
4. Realizar la evaluación de actividad biológica de los compuestos obtenidos y encontrar la concentración mínima inhibitoria de aquellos que sean efectivos contra las cepas microbiológicas evaluadas

Parte experimental

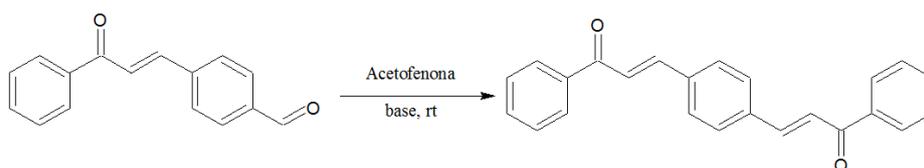
Etapa 1: Síntesis de chalconas

La formación de las chalconas se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Choudharya y Juyal (Choudharya & Juyal, 2011). La reacción es una condensación aldólica cruzada clásica, Esquema 1, empleando los isómeros *orto*, *meta* y *para* del dialdehído requerido. Los productos sólidos obtenidos fueron purificados por recristalización, empleando sistemas hexano-acetato de etilo.



Esquema 3. Formación de chalconas precursoras.

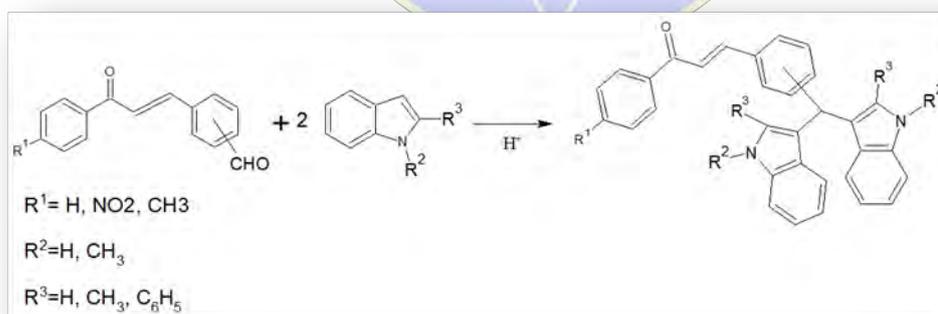
Como parte de la reacción se genera un subproducto de reacción en cantidades mínimas (entre el 3 y 10%); el cual proviene de la reacción de condensación entre la acetofenona y la formilchalcona una vez formada. Tal y como se muestra a continuación:



Dicho subproducto indeseado es controlado mediante el control de la estequiometría y la adición lenta de la base durante la reacción. Además el subproducto es minoritario debido a que el dialdehído libre resulta más reactivo que la formilchalcona. (Debido a efectos inductivo y de resonancia).

Etapa 2: Síntesis de híbridos chalcona-diindolilmetano

A partir de las chalconas obtenidas en la etapa 1, se realizaron reacciones para obtener los híbridos chalcona-diindolilmetano, tal como se muestra en el Esquema 2:



Esquema 4. Formación de híbridos chalconas-diindolilmetano.

Los productos de la serie *orto* no pudieron ser aislados debido a que no precipitaron a pesar de que se evaluó con una gama amplia de disolventes y mezclas de disolventes para lograrlo, además de que el rendimiento fue muy bajo. Para los 24 productos de las series *meta* y *para*, éstos fueron lavados con un sistema hexano: acetato (8:2) y posteriormente fueron purificados mediante cromatografía en columna o en placa preparativa, utilizando sistemas hexano: acetato de etilo, en distintas proporciones para cada compuesto, obteniendo rendimientos de entre el 45 y el 98 % (dependiendo de los sustituyentes) en la formación de los híbridos chalcona-diindolilmetano.

Etapa 3: Evaluación de actividad biológica de los híbridos chalcona diindolilmetano

Los compuestos obtenidos fueron evaluados contra una bacteria Gram negativa (*Escherichia coli*), una bacteria Gram positiva (*Staphylococcus aureus*) y un hongo levaduriforme (*Cándida albicans*).

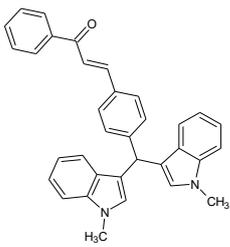
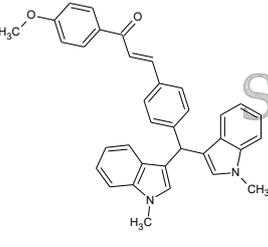
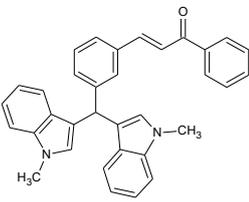
Métodología para la evaluación.

Se impregnaron unidiscos de papel con 10 microlitros de una disolución de concentración 32 mg/mL de cada uno de los 24 híbridos generados. Posteriormente dichos discos fueron colocados sobre cajas Petri previamente sembradas con cada una de las 3 cepas mencionadas con anterioridad. Estos sistemas fueron incubados en el tiempo y las condiciones adecuadas y posteriormente se procedió a medir el diámetro del halo de inhibición formado por cada uno de los compuestos. La evaluación se realizó por triplicado para incrementar el rigor metodológico.

Con lo anterior, se obtuvieron los siguientes resultados: 1 compuesto con actividad contra *Cándida albicans* y 3 compuestos con actividad contra *Staphylococcus aureus*.

Posteriormente se procedió a evaluar la actividad antimicrobiana de los compuestos que resultaron eficaces, contra una sepa de *S. Aureus*., haciendo esto a diferentes concentraciones (desde 2 hasta 16 mg/mL) con el fin de obtener la concentración mínima inhibitoria, generando los siguientes resultados:

Valores de concentración mínima inhibitoria:

Compuesto	CMI (mg/mL)
	2
	2
	16

Conclusiones parciales

Se ha realizado satisfactoriamente la síntesis de las chalconas y los compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano; estos últimos han sido purificados mediante técnicas cromatográficas.

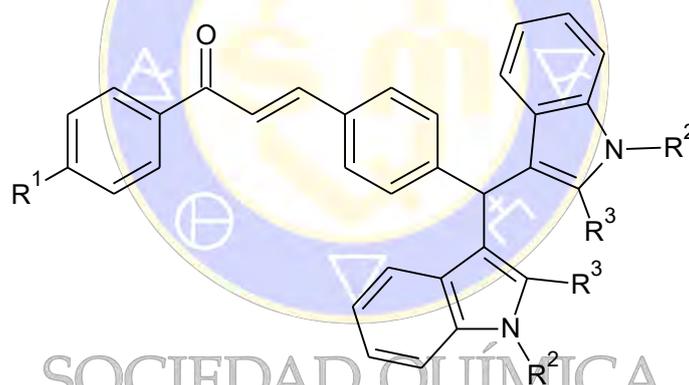
Se ha realizado la evaluación de actividad antimicrobiana de los compuestos de tipo híbrido chalcona-diindolilmetano obteniéndose resultados satisfactorios con 3 de estos, los cuales seguirán siendo investigados por el grupo de trabajo.

Referencias

1. Singh, P., Anand, A., & Kumar, V. (2014). Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 758-777.
2. Palleros, D. (2004). Solvent-Free Synthesis of Chalcones. *Journal of Chemical Education*, 1345.
3. Ahmad, M., & Anwar, S. (2016). Synthesis of novel chalcone derivatives by conventional and microwave irradiation methods and their pharmacological activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 931-935.
4. Acharya, A., Singh, S., & Saha, T. (2010). Chemopreventive properties of indole-3-carbinol, diindolylmethane and other constituents of cardamom against carcinogenesis. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture.*, 166-177.
5. Choudharya, A., & Juyal, V. (2011). SYNTHESIS OF CHALCONE AND THEIR DERIVATIVES AS ANTIMICROBIAL AGENTS. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 125-128.

APENDICE: ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DE CADA UNO DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

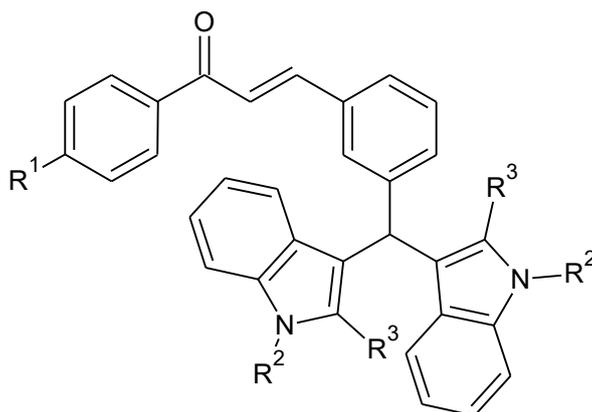
SERIE para



Estructura genérica.

Compuesto	R ¹	R ²	R ³	Actividad contra <i>S. aureus</i> .	Actividad contra <i>C. albicans</i>	Actividad contra <i>E. coli</i>	Concentración mínima inhibitoria (mg/mL)
1	H	H	H	NO	NO	NO	-
2	OCH ₃	H	H	NO	NO	NO	-
3	NO ₂	H	H	NO	NO	NO	-
4	H	CH ₃	H	SI	SI	NO	2
5	OCH ₃	CH ₃	H	SI	NO	NO	2
6	NO ₂	CH ₃	H	NO	NO	NO	-
7	H	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
8	OCH ₃	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
9	NO ₂	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
10	H	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-
11	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-
12	NO ₂	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-

SERIE meta



Estructura genérica.

Compuesto	R ¹	R ²	R ³	Actividad contra <i>S.</i> <i>áureus.</i>	Actividad contra <i>C.</i> <i>albicans</i>	Actividad contra <i>E.</i> <i>coli</i>	Concentración mínima inhibitoria (mg/mL)
13	H	H	H	NO	NO	NO	-
14	OCH ₃	H	H	SI	NO	NO	16
15	NO ₂	H	H	NO	NO	NO	-
16	H	CH ₃	H	NO	NO	NO	-
17	OCH ₃	CH ₃	H	NO	NO	NO	-
18	NO ₂	CH ₃	H	NO	NO	NO	-
19	H	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
20	OCH ₃	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
21	NO ₂	H	CH ₃	NO	NO	NO	-
22	H	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-
23	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-
24	NO ₂	H	C ₆ H ₅	NO	NO	NO	-

*NOTA: - NO SE DETERMINÓ POR NO PRESENTAR ACTIVIDAD.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Efecto antiproliferativo de una saponina esterooidal en cáncer cervicouterino y células de cérvix sano

Alan Carrasco Carballo⁴, Christian Barragán Páez¹, Maura Cárdenas García², Beatriz Tlatelpa Romero², J. Ciciolil Hilario Martínez⁵, Ma. Guadalupe Hernández Linares³, Jesús Sandoval Ramírez⁴,

¹Facultad de Biomedicina. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Medicina, Puebla, Pue., C.P. 72570.

²Facultad de Medicina. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue., C.P. 72570.

³Instituto de Ciencias. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U. Col San Manuel, ext. 7038.

⁴Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U. Col San Manuel.

alan.carballo@alumno.buap.mx

Las saponinas esterooidales han mostrado gran importancia biológica debido a la variedad de actividades que desarrollan, dentro de las cuales destaca su actividad anticancerígena. Un cáncer muy estudiado es el cervicouterino y en particular la línea celular HeLa. En esta línea cancerosa hemos encontrado que el disacárido L-Rha-(1,4)-D-Glu de diosgenina, extraído de *Dioscorea composita* muestra importante actividad inhibitoria (IC₅₀ 6.36 µg/mL). Esta actividad ha sido comparada con la encontrada en células sanas de cérvix, obtenidas de cultivo primario de rata Wistar. En las células sanas, a dosis antes señalada, no se encontró efecto antiproliferativo por lo que el disacárido se vislumbra como un excelente compuesto natural para abatir el cáncer cervicouterino.

Introducción

Los esteroides comprenden una gran variedad de compuestos de origen natural [1], entre los que se encuentran los esteroides, ácidos biliares, hormonas sexuales, hormonas adrenocorticales, vitaminas D, saponinas, sapogeninas, brasinoesteroides, algunos alcaloides, entre otros [2]. Dadas las aplicaciones biológicas y potencial biomédico de los esteroides, resulta de importancia su obtención. Normalmente, éstos se encuentran en forma de saponinas, que constan de un esteroide ligado a uno o varios carbohidratos. Existe una gran diversidad de posiciones esterooidales en las cuales pueden estar ubicados los carbohidratos. Las saponinas comúnmente se hidrolizan química o enzimáticamente para liberar las agliconas esterooidales. Las saponinas esterooidales han demostrado poseer importantes actividades biológicas, dentro de las que destaca la anticancerígena; un compuesto que ha tenido gran relevancia anticancerígena es el OSW-1 [3,4].

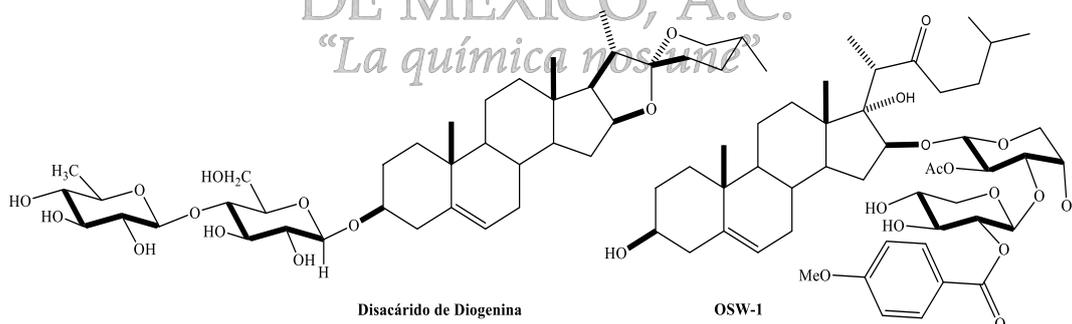


Figura 1. Saponinas esterooidales: Disacárido de *Dioscorea composita* y OSW-1.

Metodología

La obtención del disacárido se realizó mediante la extracción alcohólica de barbasco y su posterior purificación se efectuó mediante el equipo “Combiflash”, empleando columnas de gel de sílice a presión media, con sistema de gradiente CH₂Cl₂:isopropanol desde 100:0 hasta 100:90, para llevar a cabo la elucidación estructural por RMN.

La muestra pura se solubilizó en DMSO (disolvente que a la vez fue constatado tener nulo valor, durante la evaluación antiproliferativa) y se procedió a encontrar la concentración inhibitoria media en la línea celular de cáncer cervicouterino HeLa, obteniendo lecturas por medio del kit XTT, en lector ELISA. Una vez encontrado el valor de la IC_{50} , se procedió a obtener células de cérvix sano empleando una rata Wistar, de peso medio 200 g. Mediante cirugía se extrajo el aparato reproductor, del cual se eliminaron las trompas de Falopio obteniendo únicamente el cérvix y eliminando todo rastro de grasa en el mismo. Finalmente, se procedió a la tripsinización del tejido para la extracción de las células cervicales y proliferación en medio HAM-F12. Una vez aisladas las células sanas, se adicionó la IC_{50} , antes encontrada, con un tiempo de exposición de 52 h (tiempo de duplicación).

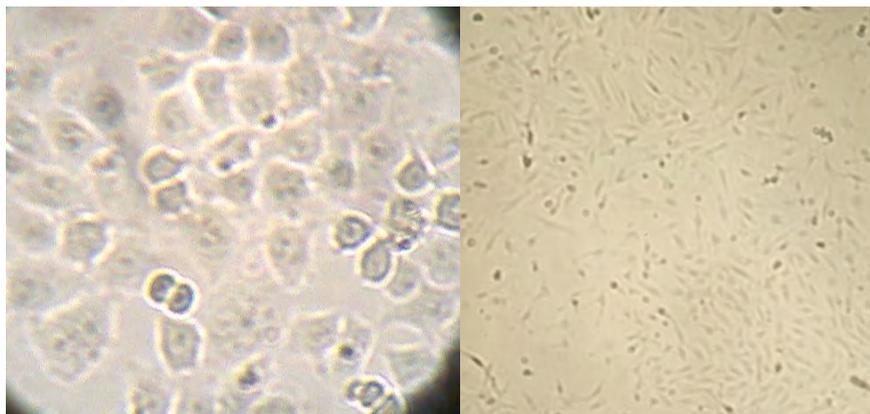


Figura 2. Células de cáncer cervicouterino HeLa y células cervicales de rata Wistar obtenidas de cultivo primario (aumento 5X).

Discusión y resultados.

Para el disacárido, obtenido de la *Dioscorea composita*, para constatar la presencia de las señales de los dos carbohidratos del glucósido: L-Rha-(1,4) y D-Glu. En el espectro de ^{13}C , a 125 MHz, se aprecia en la región de 100-110 ppm la presencia de dos carbonos anoméricos, que al correlacionarlos con el espectro de 1H mediante los experimentos de HMBC y COSY se determinó que la rhamnosa estaba unida el C-4 de la glucosa y unida a la diosgenina en el C-1 (anomérico), corroborando la estructura para su evaluación biológica.

En la parte biológica, una vez obtenido el cultivo de la línea celular HeLa se procedió a evaluar la actividad citotóxica del disacárido en el rango de dosis desde 2 hasta 20 $\mu g/mL$. Como se observa en la figura 4, el IC_{50} se encuentra en un valor de 6.36 $\mu g/mL$, dosis que al repetir se constató su efecto inhibitorio del 50 %, comparando con un control con células de la línea celular en ausencia de cualquier dosis de la saponina, mostrando un efecto inhibitorio desde la dosis más baja y en dosis más altas una muerte total de las células de la línea en cuestión.

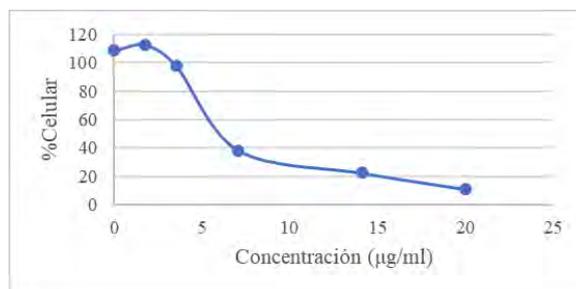


Figura 3. Estudio antiproliferativo del disacárido L-Rha-(1→4)-D-Glu-O-diosgenina en la línea celular de cáncer cervicouterino HeLa.

A partir del cultivo primario de la rata Wistar permitió obtener células cervicales, con una morfología adecuada y adherentes, permitiendo su proliferación y la realización de un estudio a 5000 células por pozo, como en el caso del experimentos con las células cancerosas, pero en este caso a la dosis antes encontrada así como una dosis mayor y una dosis menor, mostrando un efecto nulo inhibitorio en este cultivo celular, al igual que en un experimento paralelo se logro observar que el disacárido no muestra ni presencia de cambios en la morfología de las células como se observa en la figura 4.

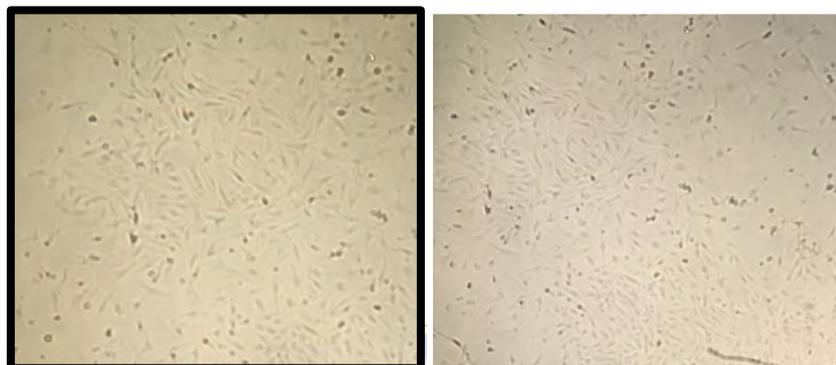


Figura 4. Estudio de cambio de morfología en células sanas de cervix de rata Wistar en presencia del disacárido de estudio.

Conclusiones

Las saponinas esteroidales tienen un efecto anticancerígeno a bajas dosis, en particular el disacárido L-Rha-(1→4)-D-Glu-*O*-diosgenina, obtenido de extracción de *Dioscorea composita*, a una dosis muy baja (IC₅₀ 6.36 µg/mL), mostró un alto efecto antiproliferativo. Por otra parte, al evaluarlo en células cervicales sanas de rata Wistar el disacárido no mostró efecto citotóxico, lo que promueve este tipo de compuestos como posibles terapias anticancerígenas, ya que al ser selectivos contra células cancerosas minimizará los efectos secundarios comparados con los tratamientos actuales.

Referencias

- [1] Grove, M. D.; Spencer, G. F.; et al., *Nature*, **1979**, *281*, 216-217.
- [2] Smith, M. B., March, J. *Advanced Organic Chemistry. Reaction Mechanisms and Structure*. 7a Ed. John Wiley & Sons, New York, **2013**.
- [3] Goodman & Gilman. *Las bases farmacológicas de la terapéutica*, Mc Graw Hill: 10ª edición, México, **2001**.
- [4] Sandoval-Ramírez, J; Fernández-Herrera, MA, Temas Selectos de Química de Productos Naturales, Cap. 17, pp 493-520, Instituto de Química-UNAM, 1ra. Ed, **2015**.

Pyridine dyes as Potential Templates for the Dye Sensitized Solar Cell Design: a TDDFT approach

Derivados de piridina como plantilla potencial para el diseño de celdas solares sensibilizadas por colorantes: un enfoque TDDFT

Melchor Solís Santos¹, Rodrigo Morales Cueto¹, José Luis Viveros Cisneros¹, Cristian Johan Medina Gómez², William Ernesto Rodríguez Córdoba²

¹Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. ²Laboratorio de Fotónica y Opto-electrónica, Escuela de Física, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia Sede-Medellin

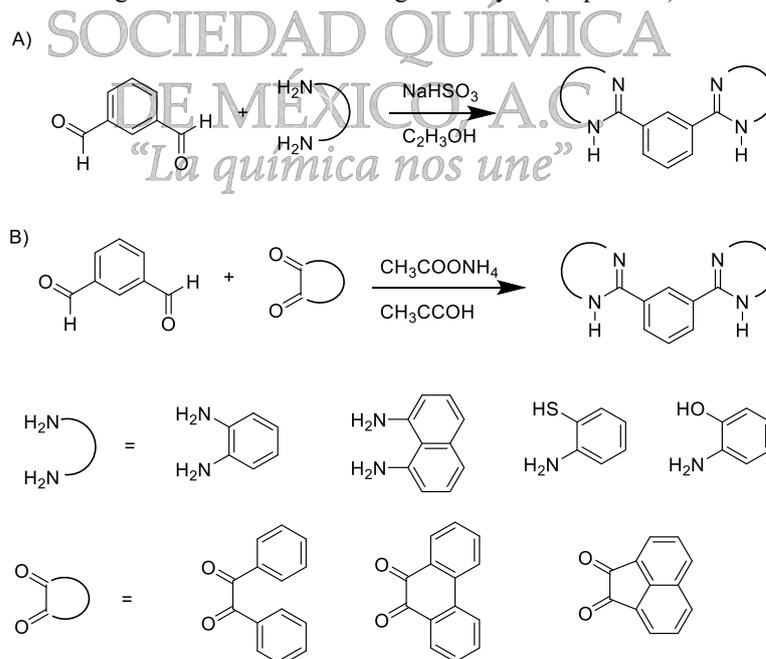
rmcueto@uaem.mx

In this research the photophysical properties of 7 electron donating pyridine systems with possible applications in the design of solar cells sensitized by dyes (DSSCs) were studied. Firstly, the luminescent properties of the systems ligands were predicted and the process of electron transfer and hole migration within the material framework. Specifically, the characterization of the luminescent properties of each ligand system was performed based on computational calculations developed using the DFT methodology, as well as its time-dependent counterpart (TD-DFT). We compare the experimental results of this prediction and discuss the potential use of our method in the synthesis lab work to select the most interesting beforehand.

Introducción

El diseño de celdas fotovoltaicas exige la utilización de compuestos con propiedades optoelectrónicas específicas que puedan fomentar el transporte de carga y acarreo de huecos dentro del material y de esa manera evitar efectos que impidan el cierre del circuito. De acuerdo a la literatura la reactividad del anillo piridínico es rico en electrones que potencialmente funcionen como acarreadores de carga o de huecos según propiedades como la energía de transición, la afinidad electrónica y la naturaleza de los orbitales involucrados.

Se propusieron sintetizar las siguientes dos familias de ligantes A y B (Esquema 1).



Esquema 1.

La ruta A) fue modificada al cambiar el disolvente por N-N-Dimetilformamida (DMF) a 80° C para aumentar el rendimiento de la reacción al fomentar la etapa de oxidación, de acuerdo a otras publicaciones consultadas. Para estos ensayos se utilizaron las primeras dos aminas indicadas en el esquema 1 (ortofenil diamina y 1,8-diamino naftaleno), pero la técnica es idéntica para los otros dos reactivos (Imagen 1).

Por otra parte, se realizaron los ensayos para la ruta de síntesis B) utilizándose las tres reactivos propuestos. En este caso se realizó la reacción a reflujo por 24 hrs y 10 equivalentes de acetato de amonio. Al finalizar la reacción se separó el producto con agua y posteriormente se recrystalizó en una mezcla etanol diclorometano (Imagen 2).

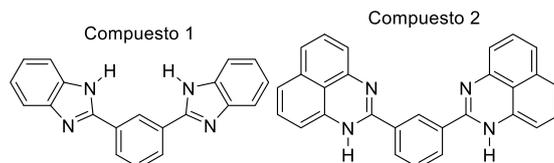


Imagen 1.

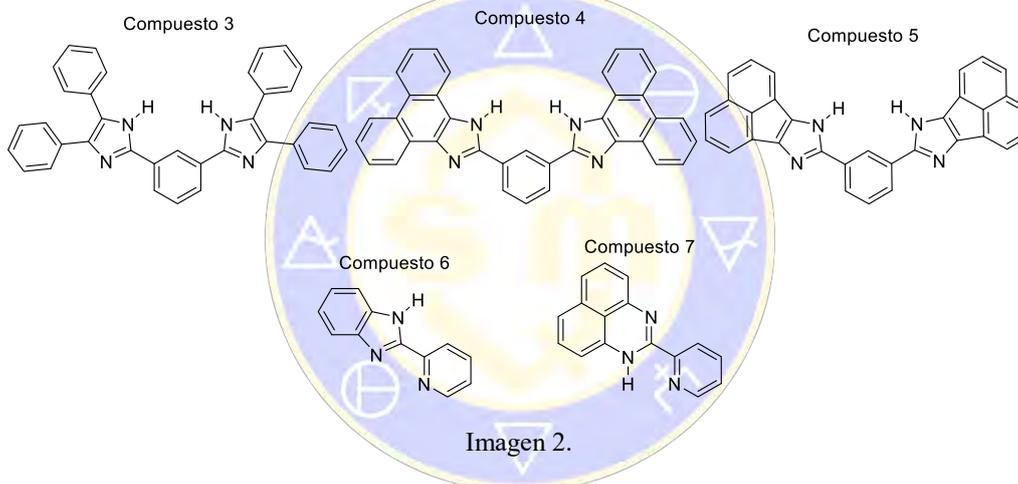


Imagen 2.

Resultados y discusión

Se establecieron las condiciones óptimas para la reacción y purificación de las dos rutas de síntesis planteadas. Asimismo se observó que algunos de estos compuestos cristalizan en disolución de etanol-diclorometano. Todos los compuestos indicados (1 a 5) fueron caracterizados por RMN y espectrometría de masas de alta resolución. Los compuestos cristalizados se difratarán en el equipo de rayos X para obtener su estructura.

Adicionalmente fueron realizados cálculos TDDFT para observar los niveles de energía de los orbitales de frontera de los ligantes.

Como una primera aproximación se utilizó el compuesto 2,6-bis(2-benzimidazol)-piridina (Imagen 3) como modelo para seleccionar el funcional adecuado de la simulación, ya que existen datos de espectroscopia óptica abundantes sobre este compuesto.

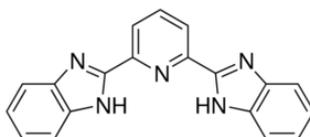


Imagen 3.

Como resultado obtuvimos algunos valores teóricos de longitud de onda de emisión de fluorescencia de acuerdo a los funcionales B3LYP, CAMB3LYP, M06, mPW1PW91 y wB97XD que son utilizados con más frecuencia para predecir la energía de los orbitales de frontera (Tabla 1).

Tabla 1.

Funcional	B3LYP	CAMB3LYP	PBE0	M06	mPW1PW91	wB97XD
λ_{Flu} (nm)	374.7	327.5	358.8	325.0	336.0	358.7
λ_{Flu} Exp(nm)	378					

El uso de la base 6-31G(d,p) demostró una adecuada reproducibilidad de las geometrías tanto del estado basal como del estado excitado y los cambios de densidad electrónica de cada átomo en su entorno molecular. Para ello, el efecto del disolvente fue simulado mediante el Modelo del Continuo Polarizable (PCM) con el formalismo de la ecuación integral (IEFPCM) de Tomasi. Las geometrías de los estados de transición electrónica fueron obtenidos utilizando las geometrías del estado basal con el formalismo TDDFT con nivel de teoría (PCM) TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p).

A continuación, se presentan los Espectros de emisión de fluorescencia para cuatro de los compuestos mencionados en este informe obtenidos con el nivel de teoría señalado (Gráfico 1). Adicionalmente a esta información se obtuvieron las imágenes de orbitales frontera para cada uno de ellos lo que nos permite saber si estos potencialmente pueden presentar propiedades de transferencia de carga y energía adecuados para sistemas donador-aceptor con un centro metálico acomplejado en su interior.

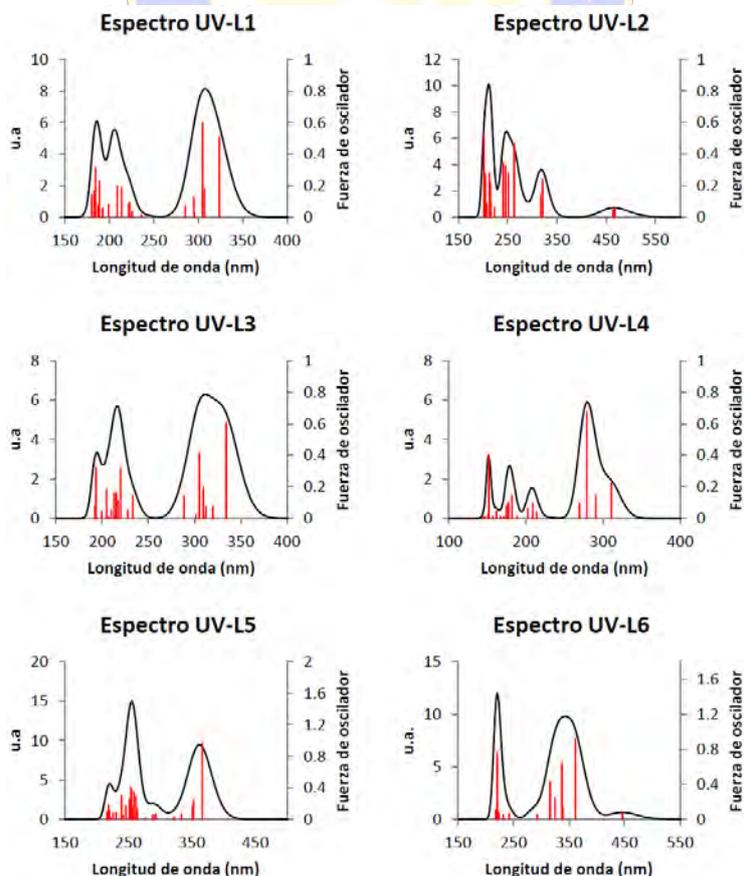


Gráfico 1

Conclusión

El conocimiento adquirido para la síntesis de estos sistemas, están siendo utilizados en la formación de ligantes de mayor complejidad para así tener una gama atractiva para estudiarla y realizar ensayos en la acomplejación de metales y la predicción teórica de sus propiedades electroluminiscentes, objetivo final de este proyecto.

Bibliografía

¹ Ting-Ting, Z.; Jian-Feng, J.; Hai-Shun, W. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 3174-3181.

² De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A. *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 424002.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Uso de dispersión a alta velocidad para acelerar reacciones de sustitución nucleofílica

Reyna Zeferino Díaz¹, Jesús Sandoval-Ramírez¹, Manuel Sánchez Cantú², J. Ciciolil Hilario Martínez¹, María Antonieta Fernández Herrera³

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. ² Facultad de Ingeniería Química

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. ³ Departamento. de Física Aplicada. CINVESTAV-Unidad Mérida

zeferino.diaz@correo.buap.mx

Resumen

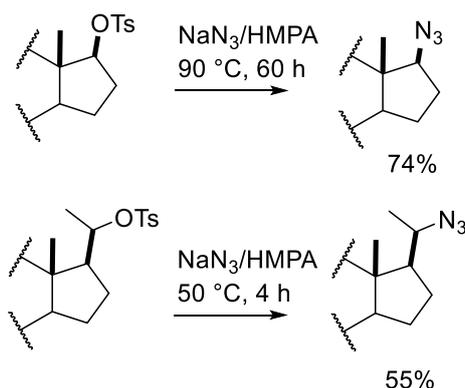
De manera general existen reacciones químicas que requieren largos tiempos de reacción utilizando agitación tradicional, requiriendo así mayor uso de energía. En este trabajo se describe una nueva metodología para reducir tiempos de reacción y cantidad de disolvente en reacciones de sustitución nucleofílica utilizando un dispersor de alta velocidad (HSM). Se probaron condiciones de temperatura ambiente y aumento en la temperatura en la síntesis de un nuevo azido esteroide, observando que el tiempo de reacción disminuye considerablemente con el uso del HSM en comparación con la agitación tradicional. Se realizó la caracterización espectroscópica del nuevo derivado.

Introducción

Las reacciones de sustitución nucleofílica son ampliamente utilizadas en la transformación de moléculas orgánicas. Algunos de los parámetros en los que debe ponerse atención para lograr los mejores resultados son: disolvente, concentración, temperatura, acidez o basicidad del medio, presión, estructura y también la activación particular de reacciones en ciertos sustratos y medios de reacción.¹ Para superar la barrera energética del estado de transición se ha recurrido al suministro de energía térmica, microondas, infrarroja y ultrasonido, pero esto también puede lograrse incrementando la entropía del medio de reacción. En este sentido, se ha investigado el empleo de dispersiones a alta velocidad, que prácticamente no altera la temperatura del medio y se induce la formación de nanogotas, en donde se incrementa el movimiento molecular en un pequeño volumen y el choque tribológico.

El empleo de nuevas técnicas para disminuir tiempo de reacción en la síntesis orgánica es fundamental ya que disminuye los costos de operación y es más “verde”. Por otro lado, las azidas orgánicas son un grupo de compuestos de gran utilidad sintética y han sido aprovechadas en diversos campos de la química, medicina, biología y materiales, para generar compuestos nitrogenados, como aziridinas, azirinas, triazoles y tetrazoles, entre muchos otros. Recientemente se ha incrementado el interés del grupo azido como reactivo versátil dentro del concepto de “Click Chemistry”² ya que se pueden transformar fácilmente en aminas, isocianatos, etc, por mencionar algunos.

En el campo de los productos naturales, las azidas (esquema 1) también se han empleado para generar heterociclos, así como nuevos derivados esteroidales con importante actividad biológica³⁻⁶. La ruta más común involucra una reacción de sustitución nucleofílica con algún halogenuro de alquilo y la azida inorgánica; sin embargo, los tiempos de reacción son usualmente largos y con rendimientos bajos. En el esquema 1 se muestra la obtención de azidas esteroidales a partir del desplazamiento del buen nucleófilo tosilato, de un alcohol secundario. Las reacciones fueron comparadas con las llevadas a cabo bajo agitación magnética tradicional.

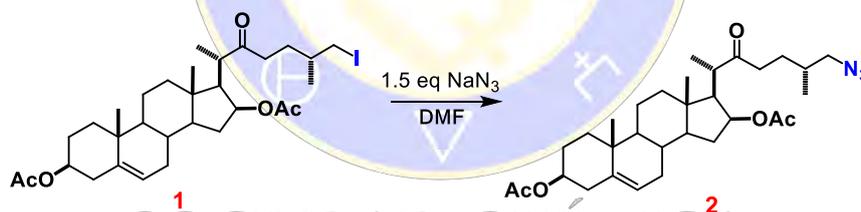


Esquema 1. Descripción de la síntesis de azido esteroides, utilizando NaN_3 , HMPA como disolvente.

Discusión de resultados

La importancia de las reacciones de sustitución nucleofílica ha incentivado la implementación de nuevas metodologías para obtener mejores rendimientos y tiempos más cortos de reacción⁷. En el 2017, Sánchez-Cantú y colaboradores^{8,9}, reportaron el uso exitoso de un dispersor de alta velocidad (HSM) para incrementar la velocidad de la reacción de transesterificación de ácidos grasos, en la producción de biodiesel. Así, se obtuvo una reducción considerable del tiempo de reacción cuando se empleó una agitación a 4000 rpm.

En este trabajo se presenta la síntesis de un azido-esteroide (ver esquema 2) con la ayuda de HSM a 6000-8000 rpm (experimentos 3-6), comparando los resultados con los obtenidos bajo agitación magnética a 300 rpm (experimentos 1-2).

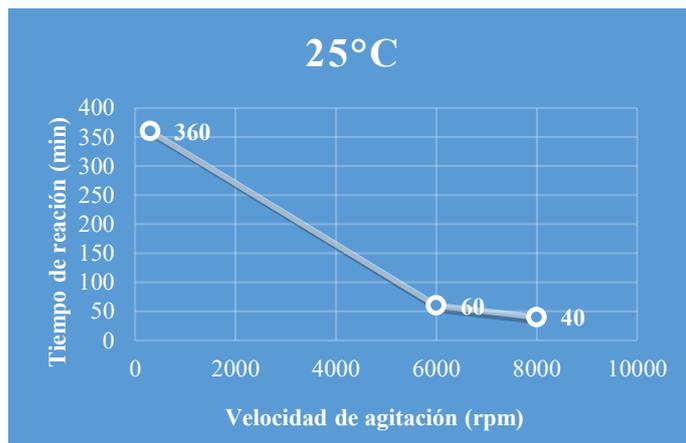


Esquema 2. Síntesis del azido-esteroide 2

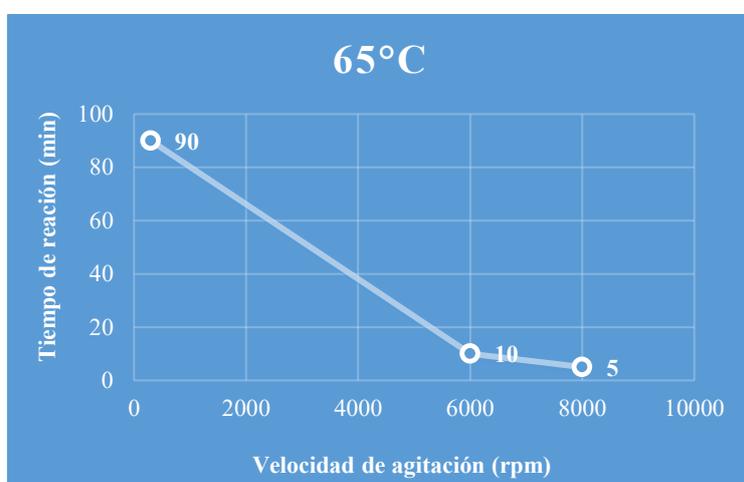
Entrada	Velocidad de agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo reacción (min)	Rendimiento (%)
1	300	25	360	100
2	300	65	90	100
3	6000	25	60	100
4	6000	65	10	100
5	8000	25	40	100
6	8000	65	5	100

Tabla 1. Comparación de tiempos de reacción utilizando agitación tradicional y HSM

En la reacción del esquema 2, el uso del HSM disminuyó el tiempo de reacción en todos los casos (experimentos 3-6), tanto a temperatura ambiente como a 65 °C, en comparación con los tiempos bajo agitación magnética tradicional. El uso del HSM provoca la generación de nano-gotas debido a las altas velocidades y al cizallamiento ejercido entre el rotor y el estator, lo cual provoca un mayor número de colisiones entre los reactivos.



Gráfica 1. Síntesis de azido-esteroide 2 a 25°C.



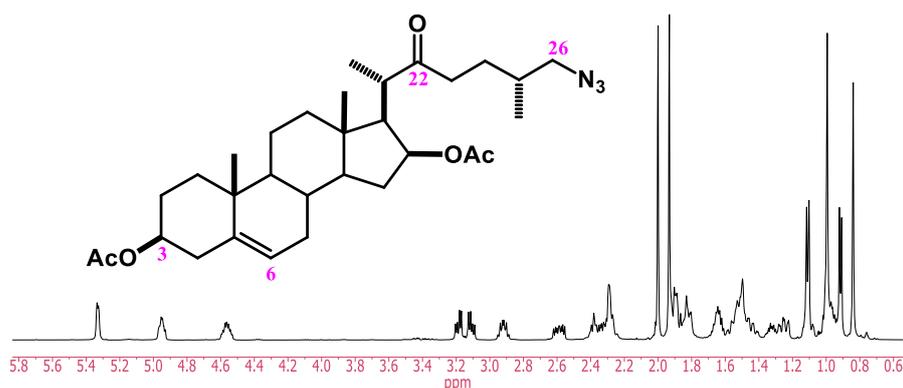
Gráfica 2. Síntesis de azido-esteroide 2 a 65°C.

Materiales y métodos

Síntesis del diacetato de (25R)-22-oxo-26-azidocolest-5-eno-3β,16β-diilo (2).

Las mejores condiciones para obtener el compuesto 26-azido se obtuvieron cuando se hizo reaccionar al derivado yodado 1 con azida de sodio (1,5 eq.) en dimetilformamida (DMF), a una temperatura de 25 °C (durante 40 min) o a 65°C (durante 5 min), utilizando un instrumento de alto mezclado (8000 rpm). La reacción fue cuantitativa. El crudo de la reacción muestra que transcurrió limpiamente, sin visualización de producto secundario, tal como lo muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón para observar los desplazamientos característicos de esta molécula.

Figura 3.
Espectro de RMN
de ^1H (500 MHz
en CDCl_3) del
compuesto 2

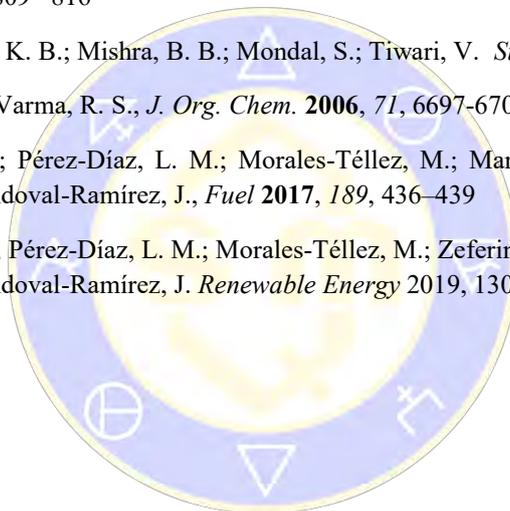


Conclusiones

El uso del HSM es una nueva metodología que involucra altas velocidades de agitación para reducir los tiempos de reacción, por lo que se considera una alternativa para mejorar el desarrollo de una variedad de reacciones y disminuir el consumo y costo de energía. Los resultados previamente reportados^{8, 9} en la reacción de transesterificación y los ahora reportados confirman la utilidad de un equipo HSM.

Bibliografía

1. Isaacs, N. *Physical Organic Chemistry*: Longman, Harlow, **1998**, pp 87-128
2. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-21
3. Binder, H. C.; Kluger, C., *Curr. Org. Chem.*, **2006**, *10*, 1791-1815
4. Frank, E.; Molnar, J.; Zupko, I.; Kadar, Z.; Wolfling, J., *Steroids*, **2011**, *76*, 1141-48
5. Wölfling, J.; Oravecz, E. A.; Ondré, D Mernyák, E.; Schneider, G.; Tóh, I.; Szécsi, M Julesz, J. *Steroids* **2006**, *71*, 809– 816
6. Kumar, D.; Mishra, K. B.; Mishra, B. B.; Mondal, S.; Tiwari, V. *Steroids* **2014**, *80*, 71– 79
7. Ju, Y.; Kumar, D.; Varma, R. S., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6697-6700
8. Sánchez-Cantú, M.; Pérez-Díaz, L. M.; Morales-Téllez, M.; Martínez-Santamaría, I.; Hilario-Martínez, J. C.; Sandoval-Ramírez, J., *Fuel* **2017**, *189*, 436–439
9. Sánchez-Cantú, M.; Pérez-Díaz, L. M.; Morales-Téllez, M.; Zeferino-Díaz, R.; Hilario-Martínez, J. C.; Sandoval-Ramírez, J. *Renewable Energy* 2019, *130*, 174-181



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio del Mecanismo de Reordenamiento Térmico de Oxindoles y Quinolinonas en Fase Sólida y Bajo Impacto Electrónico

Martha S. Morales-Ríos, Gelacio Martínez-Gudiño, Nadia A. Pérez-Rojas, Elvia C. Álvarez-Cisneros, Angelina Hernández-Barragán

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Apartado 14-740, Ciudad de México 07000, México. smorales@cinvestav.mx

Resumen

Se presenta un ejemplo que muestra que el reordenamiento de los iones moleculares de ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos y de 2-oxo-tetrahydroquinolinas derivadas del ácido 4-carboxílico, que ocurre en condiciones de impacto electrónico en un espectrómetro de masas, tiene analogía con el reordenamiento térmico reversible que sucede en fase sólida para estos mismos compuestos en condiciones de química verde. Los resultados de marcaje isotópico con ^{13}C complementan este estudio.

Introducción

Las reacciones de isomerización son relevantes en síntesis orgánica y juegan un papel clave en las propiedades y función de diversas moléculas biológicamente activas, tales como retina, lípidos, carbohidratos, péptidos y proteínas, así como en la operación de máquinas moleculares [1-3]. Uno de los aspectos más intrigantes de la química heterocíclica es la conversión de un sistema heterocíclico en otro. Estos reordenamientos de anillo representan una clase de reacciones que están ampliamente documentadas en la literatura y pueden ser rutas sintéticas útiles dirigidas a objetivos heterociclos biológicamente activos. Entre estos reordenamientos, las transformaciones inducidas por vía térmica o fotoquímica han despertado un gran interés y la interpretación de su mecanismo a menudo representa un reto.

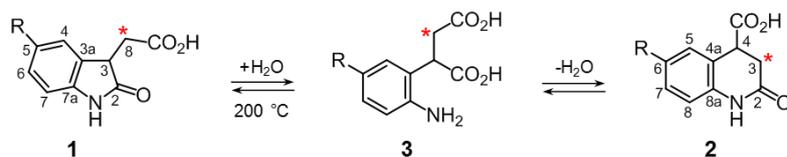
En este trabajo se presenta un ejemplo que muestra que el reordenamiento reversible de una serie de ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos **1a-1e** en las correspondientes 2-oxo-tetrahydroquinolinas **2a-2e** derivadas del ácido 4-carboxílico, que ocurre en condiciones de impacto electrónico en un espectrómetro de masas, tiene analogía con la isomerización térmica reversible que sucede en fase sólida para estos mismos compuestos en condiciones de química verde. La isomerización térmica se llevó a cabo mediante una reacción de fusión en estado sólido SSMR («Solid State Melt Reaction») que no requiere de catalizador o disolvente [4-6]. El interés en correlacionar la isomerización de las series **1** y **2** en condiciones de SSMR con lo que puede ocurrir en un espectrómetro de masas reside en el hecho de que, esta última técnica, se utiliza ampliamente en la detección de metabolitos de baja abundancia en plantas debido a su gran sensibilidad y especificidad [7,8]. En este sentido, el oxindol **1a** es un producto de la oxidación catabólica de la hormona de crecimiento vegetal, el ácido indol-3acético [9,10]. Por lo tanto, es interesante determinar si la espectrometría de masas puede usarse para diferenciar e identificar los compuestos isoméricos **1a-1e** y **2a-2e** en condiciones de impacto electrónico. **Resultados**

1. Mecanismo de reacción

El calentamiento de los oxindoles puros **1a-1e** en condiciones SSMR a 200 ± 1 °C durante 20 minutos dio los isómeros con expansión de anillo **2a-2e** en mezcla con los oxindoles **1a-1e** iniciales. A su vez, las quinolinonas puras **2a-2e** en condiciones SSMR se revirtieron parcialmente en los correspondientes 2-oxindoles **1a-1e**, por calentamiento a 200 ± 1 °C en condiciones SSMR, con una composición al equilibrio similar a la de los de 2oxindoles **1a-1e** iniciales, en favor de las quinolinonas **2**, según se determinó por RMN de ^1H del crudo de reacción.

Una revisión de las propuestas de los mecanismos de reacción que explican los productos formados por reordenamientos térmicos de derivados de indol, en una variedad de condiciones, indica que estos reordenamientos ocurren tanto por procesos homolíticos como heterolíticos [11-14]. En este estudio, la interpretación del mecanismo de reacción se basó en el marcaje isotópico por incorporación de un átomo de ^{13}C en la cadena lateral del metileno C(8) del 2-oxindol **1a** (R = H). El mecanismo propuesto consiste en la escisión hidrolítica del enlace de amida con la formación de un anillo abierto, el ácido o-aminofenilsuccínico, intermedio **3**. El agua que participa necesariamente en esta reacción puede surgir de la humedad del aire o del compuesto hidratado, con el sustrato que actúa como un catalizador general ácido.

Esta ruta es una reacción potencialmente reversible originada por la presencia de dos sitios electrofílicos alternativos en el intermedio **3**, cualquiera de los cuales puede experimentar una amidación intramolecular con eliminación de una molécula de agua (Esquema).



R = a: H, b: Me, c: OMe, d: Br, e: F

Esquema. Posible mecanismo heterolítico de reacción que conduce a la 2-quinolinona **2** C(3)-¹³C marcada. * Denota ¹³C.

La 2-quinolinona [¹³C]-**2a** reordenada resultante mostró la marca isotópica de ¹³C exclusivamente en el carbono del metileno (δ 34.0) localizado en el anillo heterocíclico de seis miembros (posición C3 del núcleo de la 2quinolinona), según se determinó fácilmente por análisis DEPT («distortionless enhancement by polarization transfer») de ¹³C de la mezcla de reacción [¹³C]-**1a**/[¹³C]-**2a**. Al mismo tiempo, el análisis DEPT confirmó que el material inicial recuperado ([¹³C]-**1a**) permaneció marcado exclusivamente en el carbono de metileno (δ 35.5). Estos resultados apoyan la ruta heterolítica de la isomerización en condiciones SSMD de **1** \rightleftharpoons **2** dada en el Esquema.

2. Espectros de masas de **1** y **2** por EM-DIP

La técnica de espectrometría de sonda de introducción directa DIP («direct insertion probe») se basa en la introducción de la muestra, líquida o sólida, directamente en la cámara de ionización, seguida de su vaporización y eventual ionización por impacto electrónico (IE). Esta técnica es adecuada para muestras polares o térmicamente lábiles. El análisis de los iones fragmento en los espectros de masas (EM) de **1a-1e** y **2a-2e** obtenidos por EM-DIP indicó que ambas series se fragmentan a través de rutas que contribuyen a la formación de iones que coinciden en su m/z . Con el fin de determinar si ocurre algún grado de isomerización de los compuestos en el sistema de inserción directa se examinaron en detalle los patrones de fragmentación de los oxindoles **1a-1e** y de las quinolinonas **2a-2e** inducidos por IE. Los EM de los isómeros **1a-1e** y **2a-2e** resultaron ser muy similares, impidiendo su diferenciación a través de iones representativos. Este comportamiento es congruente con la interconversión de los isómeros **1** \rightleftharpoons **2** en fase gaseosa antes de su disociación, dando por consiguiente iones de fragmentos de m/z idénticos.

Con el fin de establecer que los compuestos **1** y **2** se isomerizan en el espectrómetro de masas, se identificó un patrón de diferenciación basado en la abundancia relativa de iones fragmento específicos de cada serie. Los EMIE se obtuvieron a 70 eV usando dos condiciones de intervalo de temperatura para la sonda de introducción directa, que fueron de 70-280 °C y de 200-280 °C.

Tabla. Abundancia relativa de los iones fragmento seleccionados en los espectros EM-DIP

ión	1a ^a	[¹³ C]- 1a ^a	1a ^b	2a ^a	[¹³ C]- 2a ^a	2a ^b
a [M] ⁺ •	191 (29)	192 (21)	191 (100)	191 (39)	192 (47)	191 (37)
b [M-CO ₂] ⁺ •	147 (9)	148 (8)	147 (8)	147 (14)	148 (12)	147 (14)
c [M-CO ₂ -H] ⁺ •	146 (43)	147 (36)	146 (65)	146 (100)	147 (100)	146 (100)
d [M-CO ₂ -2H] ⁺ •	145 (100)	146 (100)	145 (66)	145 (22)	146 (24)	145 (26)

^a Temperatura de la sonda 70-280 °C.

^b Temperatura de la sonda 200-280 °C.

El examen de los datos en la Tabla mostró que la eyección consecutiva de dos átomos de hidrógeno del ion **b** [M-CO₂]⁺• es particularmente prominente en los espectros de **1a** y [¹³C]-**1a** para dar los iones **d** [M-CO₂-2H]⁺• en gran abundancia, mientras que dicho proceso de fragmentación está sustancialmente disminuido

en los iones *b* [M-CO₂]⁺ procedentes de **2a** y [¹³C]-**2a**. Por otro lado, la abundancia relativa de los iones *d* [M-CO₂-2H]⁺ disminuyó notablemente en los espectros de masas de **1a** y de [¹³C]-**1a** obtenidos a 200-280 °C con respecto de aquellos obtenidos a 70-280 °C. Estos resultados pueden atribuirse a la formación de una mayor cantidad de iones moleculares (*a*) procedentes de **2a** por efecto de una mayor temperatura de la sonda que favorece la isomerización de los iones moleculares iniciales **1a**. Por el contrario, los iones *d* en los espectros de masas de **2a** y [¹³C]-**2a** no fueron particularmente sensibles a los cambios de temperatura de la sonda. Una explicación acorde con los resultados obtenidos vía SSMR es que las quinolinonas **2**, expandidas en el anillo, al ser termodinámicamente más estables que los oxindoles **1**, permanecen en mayor proporción en la mezcla isomérica y por ello la abundancia relativa de los iones *d* se mantiene baja y no varía con la temperatura de la sonda. Los resultados aquí descritos para **1a** y **2a** fueron extrapolables a todos los integrantes de ambas series. Estas observaciones son congruentes con el hecho de que ocurre una isomerización parcial de los iones moleculares iniciales (*a*) de **1** y **2** en el sistema de introducción directa del espectrómetro de masas, generando con ello EM con patrones de fragmentación similares, con iones que coinciden en su *m/z* pero que difieren en su abundancia relativa.

Conclusiones

La interconversión reversible de los ácidos 2-oxo-3-indolilacéticos **1** y 2-oxo-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-carboxílicos **2** se realizó mediante una reacción de fusión en estado sólido (SSMR), condiciones en las que no se requieren catalizadores ni disolventes. El mecanismo de isomerización reversible fue investigado por marcaje isotópico con ¹³C. Los experimentos sugieren que el reordenamiento de anillo puede tener lugar a través de la ruptura heterolítica del enlace amida. Los resultados obtenidos por espectrometría de masas mostraron que en estas condiciones también se produce una interconversión isomérica entre estos compuestos que precede a los procesos de fragmentación.

Referencias

- [1]. Dugave C, Demange L. *Chem. Rev.* **2003**; 103:2475-2532.
- [2]. Beharry AA, Woolley GA. *Chem. Soc. Rev.* **2011**; 40:4422-4437.
- [3]. Wakankar AA, Borchardt RT. *J. Pharm. Sci.* **2006**; 95:2321-2336.
- [4]. Bakthadoss M, Sivakumar G, Kannan D. *Org. Lett.* **2009**; 11:4466-4469.
- [5]. Bakthadoss M, Kannan D, Sivakumar N, Malathi P, Manikandan V. *Org. Biomol. Chem.* **2015**; 13:5597-5601.
- [6]. Paul S, Lee YR. *Green Chem.* **2016**; 18:1488-1494.
- [7]. Dettmer K, Aronov, PA, Hammock BD. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**; 26:51-78.
- [8]. Jorge TF, Rodrigues JA, Caldana C, Schmidt R, van Dongen JT, Thomas-Oates J, António C. *Mass Spectrom. Rev.* **2016**; 35:620-649.
- [9]. Reinecke DM, Bandurski RS. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**; 103:429-433.
- [10]. Östin A, Kowalczyk M, Bhalerao RP, Sandberg G. *Plant Physiol.* **1998**; 118:285-296.
- [11]. Dubnikova F, Lifshitz A. *J. Phys. Chem. A*, **2004**; 108:5962-5971.
- [12]. Brown RFC, Butcher M. *Aust. J. Chem.* **1973**; 26:369-374.
- [13]. McNab H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**; 543-545.
- [14]. Magnus P, Turnbull R. *Org. Lett.* **2006**; 8:3497-3499.

Avances en la síntesis de análogos de fluoroquinolonas

Carolina López-Correa,^a Luis Hernández-García,^{a*} Jorge Lozano-Montante,^a Norma Ramos,^a Roberto Sánchez-García.^a

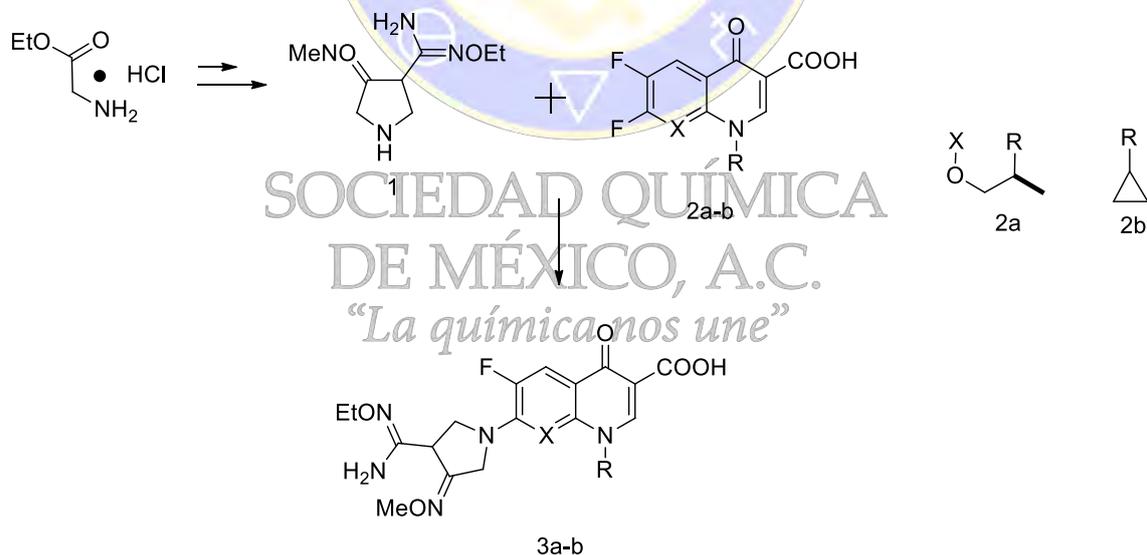
^aCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, del Instituto Tecnológico de Nuevo León, Av. De la Alianza No. 507, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

C. P. 67170, México. Email: jose.luis.hernandez@itnl.edu.mx

En este trabajo de investigación se presentan los avances para la síntesis de un análogo de fluoroquinolona, partiendo del ácido 4,5-difluoroantranílico y en tan solos 5 pasos se podrá obtener el análogo para ser evaluado en contra de diferentes cepas bacteriana.

Las fluoroquinolonas es un grupo de estructuras químicas que ha demostrado tener aplicación en contra de diferentes bacterias.¹ El surgimiento de cepas resistentes a estos fármacos es uno de los temas de frecuentes investigaciones, esto ha motivado a realizar modificaciones estructurales a estas moléculas para potencializar su actividad. La necesidad por desarrollar nuevas drogas eficientes a diferentes cepas, es un tema constante en el área de síntesis.² Hay un interés por nuevos compuestos análogos a los existentes que han demostrado su eficiencia farmacológica.³

Un ejemplo de estos análogos, es el trabajo reportado por Tran y colaboradores⁴ quienes sintetizaron una serie de análogos de fluoroquinolonas que contienen pirrolidinas en la posición C-7. A partir de clorhidrato de etilenglicina ellos sintetizan diferentes pirrolidinas, la cual es acoplada con la quinolona en el C-7 usando trietil amina, seguido de la remoción de los grupos protectores ellos obtienen una biblioteca de compuestos, entre los que destacan los compuestos **3a** y **3b**, debido a que presentaron acción farmacológica en contra de *staphylococcus aureus*, *staphylococcus epidermidis* inclusive MRSA, esta acción biológica incluso es mayor que la fármacos existentes como levofloxacin y gemifloxacin.



Esquema 1. Síntesis de análogos de fluoroquinolonas.

Los análogos de diferentes fluoroquinolonas, captan el interés de diversos grupos ya que son candidatos para ser evaluados como antivirales o como agentes antineoplásicos, por esto se desarrollan estrategias sintéticas para la obtención de análogos de fluoroquinolonas con modificaciones en prácticamente toda su estructura por numerosos grupos de investigación.⁵

Objetivo

Sintetizar derivados de Fluoroquinolonas, que posteriormente puedan ser evaluadas como nuevos agentes anticancerígenos.

MetodologíaSíntesis del compuesto 5

Se colocan 1.73 g (0.1 mol) de ácido 4,5-difluoroantranílico disueltos en diclorometano anhidro, y se adicionan 2.9 g de trifosgeno (0.1 mol) disueltos en 10 mL de CH₂Cl₂, se deja en agitación durante 1 h a temperatura ambiente y se monitorea por TLC. Consumidos los reactivos se filtra la reacción y se evapora a presión reducida. Obteniendo un sólido blanco en 85% de rendimiento.

Síntesis del compuesto 6

Se colocan 1.9 g del compuesto 5 (0.1 mol) y se disuelven en 10 mL de DMF, se deja en agitación durante 15 minutos y se adicionan 1.15 g (1.2 mol) de bencilamina disuelta en 1 mL de DMF. La reacción se monitorea por TLC y se deja en agitación durante 3 h. Posteriormente se evapora la DMF y se extrae con acetato de etilo (3 x 20mL), se purifica por cromatografía de columna usando como eluyente 2:1 hexano: acetato de etilo, dando como resultado un líquido viscoso con un rendimiento del 72%.

Síntesis del compuesto 7

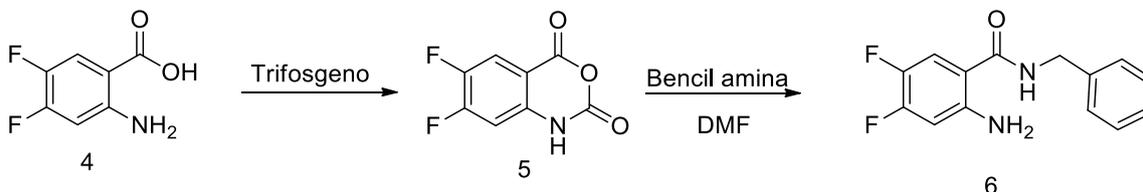
Bajo atmósfera de argón, se colocan 1.73 g (0.1 mol) del compuesto 6 disuelto en 50 mL de CH₂Cl₂, y se adicionan 1.38 g de K₂CO₃, esta mezcla se deja en agitación durante 1 h y posteriormente se adiciona CDI 1.85 g (1.2 mol) y se deja agitar durante 8 h Pasando este tiempo se obtiene un líquido viscoso en un rendimiento del 87%.

Síntesis del compuesto 8

El compuesto 7 se coloca en 20 mL de DMF y se adicionan NaH 0.24 g (1.5mol) y se deja en agitación durante 20 minutos, pasando este tiempo se adiciona Bromo metilpiridina y se deja en agitación durante 8 h a temperatura de reflujo. Se monitorea por TLC y se evapora la DMF a presión reducida y se adicionan 10 mL de agua y 20 mL de acetato de etilo (3 x10) se purifica por cromatografía de columna usando como eluyente una relación 3:1 hexano: acetato de etilo.

Resultados

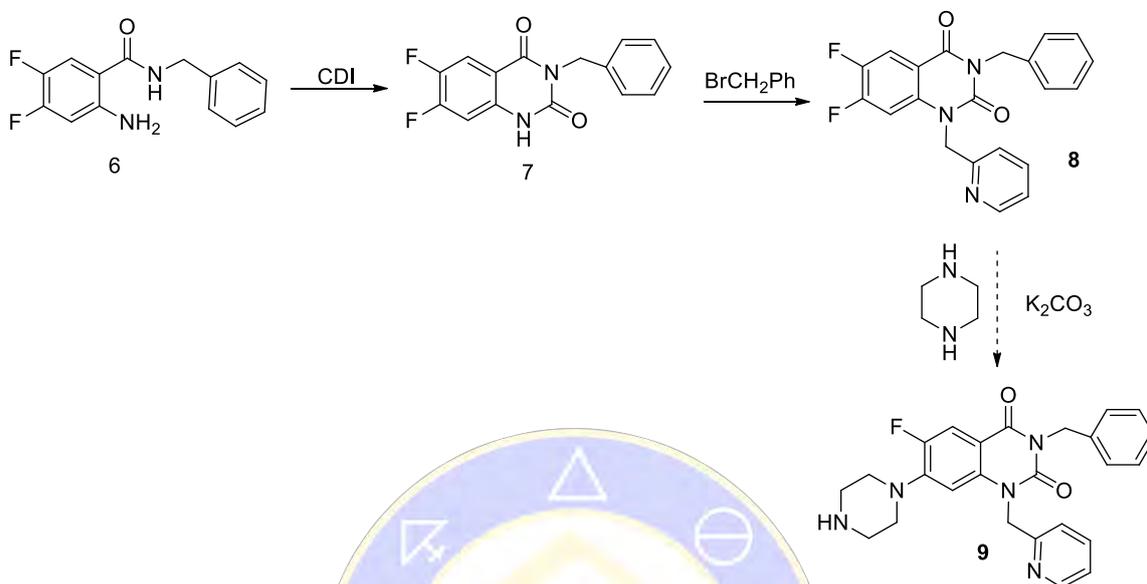
La formación del anhídrido derivado del ácido antranílico, resultó ser modernamente inestable, por tal razón se utilizó en el siguiente paso de la reacción. La apertura del anhídrido se realizó en diferentes condiciones básicas, y se obtuvieron mejores resultados cuando utilizamos DMF y bencilamina, para generar el compuesto 4. En el espectro de RMN podemos observar la aparición de las señales de los hidrógenos aromáticos en 7.4 ppm.



Esquema 2. Obtención de amida 6.

Continuando con la ruta sintética se realizó la ciclación con CDI en condiciones básicas, y se logró obtener el compuesto 7 en moderados rendimientos 70% (Esquema 3). Para la adición de la metilpiridina en la posición N1, se utilizaron diferentes bases, lográndose mejores rendimientos con NaH, usando THF anhidro como disolvente, obtención del compuesto 8 deseado en un 82% de rendimiento. (Esquema 3)

En este momento nos encontramos en la formación del compuesto **9** según las condiciones reportadas para incorporar el grupo piperacina en el anillo aromático, para generar el compuesto **9**, el cual será evaluado como agente antibacteriano.⁵



Referencias.

1. Marks, K. R.; Malik, M.; Mustae, A.; Hiasa, H.; Drlica, K.; Kerns, R.J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 4585.
2. Dueholm, K. L.; Pederson, E. B. *Synthesis* **1992**, 12, and.; El-Barbary, A. A.; El-Brollosy, N. R.; Abdel-Bary, H. M.; Pedersen, E. B.; Stein, P.; Nielsen, C. *Liebigs Ann.* **1995**, 1371
3. Hury, D. M.; Okabe, M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1745
4. Tran, T. P.; Ellworth, E. L.; Sanchez, J. P.; Watson, B. M.; Stier, M. A.; Showalter, H. D.; Domagala, J. M.; Shapiro, M. A.; Joannides, E. T.; Gracheck, S. J.; Nguyen, D.; Bird, P.; Yup, J.; Sharadendu, A.; Ha, C.; Ramezani, S.; Wu, X.; Singh, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 17, 1312.
5. Zhanel, G. G.; Walkty, A.; Vercaigne, L.; Karlowsky, J. A.; Embil, J.; Ginc, A. s.; Holban, D. *Can J Infect Dis.* **1999**, 10, 207-238.

“La química nos une”

Síntesis de Poliheterociclos vía Reacciones de Multicomponentes

Ilich A. Ibarra,¹ Alejandro Islas-Jácome,² Eduardo González-Zamora²

¹ Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFREs), Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, CU, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

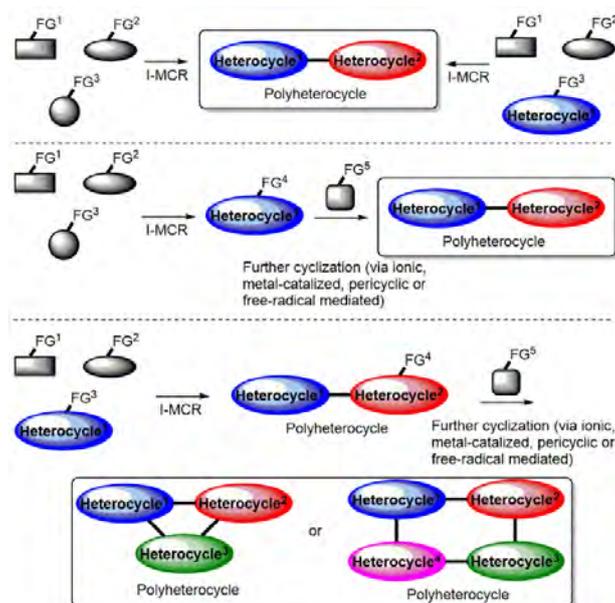
² Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C.P. 09340, Ciudad de México, México.

aij@xanum.uam.mx**Resumen**

Recientemente publicamos un *full review* sobre los métodos de síntesis de poliheterociclos basados en reacciones de multicomponentes considerando los trabajos reportados en los últimos 10 años [*Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1402. DOI: [10.1039/c7ob02305g](https://doi.org/10.1039/c7ob02305g)]. Es importante mencionar que este es el primer *review* con enfoque de poliheterociclos. La literatura previa en su totalidad aborda las reacciones de multicomponentes como estrategia para acceder a sistemas monoheterocíclicos. Esta es la principal importancia del nuestro trabajo, el cual es resultado de nuestra línea de investigación “Síntesis de compuestos de interés en óptica y química medicinal vía reacciones de multicomponentes”.

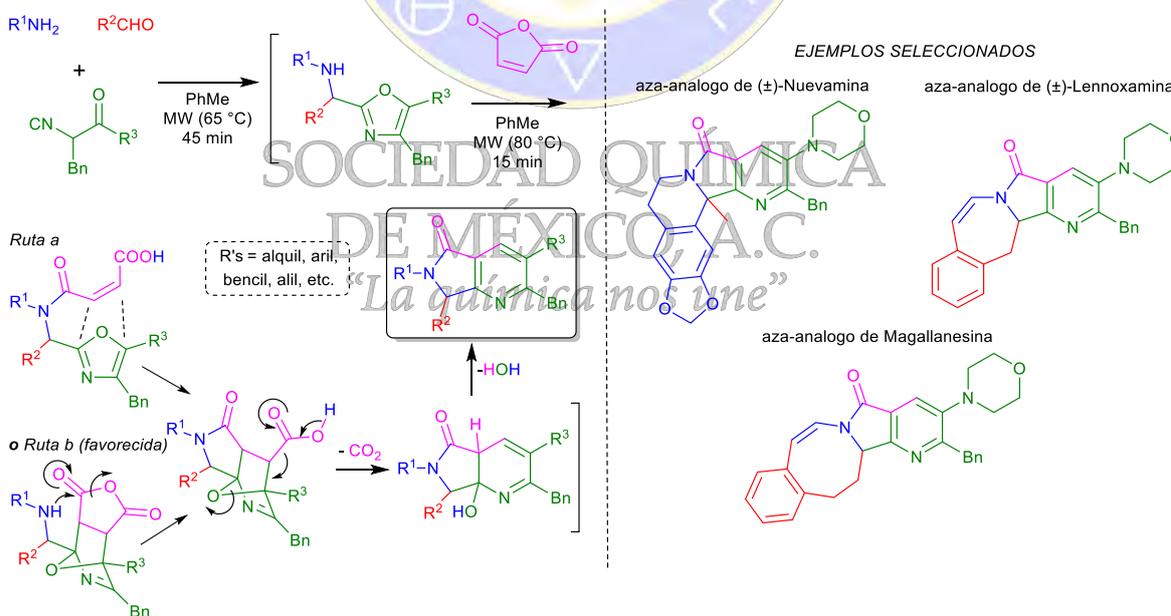
Introducción

El objetivo principal de esta presentación es difundir un *full review* relacionado con la síntesis de poliheterociclos vía reacciones de multicomponentes [*Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1402. DOI: [10.1039/c7ob02305g](https://doi.org/10.1039/c7ob02305g)], recientemente publicado por nosotros. Los poliheterociclos son moléculas complejas formadas por dos o más heterociclos conectados de diversas formas (*bound, linked, fused, merged o spaced*). De acuerdo con su origen, los poliheterociclos pueden ser naturales o sintéticos. Como ejemplo representativo de los primeros, la (±)-Aspidofractinina, la (±)-Rebeccamicina y la Dideminimida A, todos ellos *tris*-heterociclos basados en el núcleo de indol. Los poliheterociclos han encontrado aplicación en varias ramas del conocimiento como óptica, ciencia de los pigmentos y colorantes, ciencia de polímeros y materiales, y en agroquímica. Sin embargo, su principal importancia radica en la química medicinal debido a que una relativamente extensa variedad de compuestos bioactivos y fármacos comerciales presentan sistemas poliheterocíclicos en sus estructuras. Claro que el tamaño, el peso molecular y la complejidad estructural aumentan directamente proporcional con el número de heterociclos que contenga una molécula poliheterocíclica. En este contexto, este tipo de moléculas complejas en la mayoría de los casos no obedecen los parámetros relativos a propiedades farmacocinéticas deseables como las reglas de Lipinski, Ghose y Veber. Aun así, son muchos los casos en los que compuestos poliheterocíclicos han sido utilizados como fármacos de forma exitosa a pesar de su gran tamaño, por ejemplo, la vancomicina, un potente antibiótico posquirúrgico constituido por dos macro-heterociclos polipeptídicos unidos por enlaces biaril/biaril éter. Así, una proporción considerable de compuestos orgánicos con propiedades privilegiadas en química medicinal son poliheterociclos. Sin embargo, los métodos típicos para su síntesis involucran procesos multietapas a los que se asocian tiempos largos de síntesis (proporcional al número de etapas), costos elevados por consumo de disolventes y baja economía atómica. En este contexto, las reacciones de multicomponentes (MCR's) son procesos altamente convergentes en los que se pueden combinar tres o más reactivos de forma secuencial bajo una sola etapa experimental para generar poliheterociclos con alta complejidad estructural que incorporan la mayoría de los átomos presentes en los reactivos de partida. El *review* contiene 7 capítulos categorizados con base en las estrategias involucradas en la síntesis de los poliheterociclos, vía MCR directas, via MCR combinadas con procesos posteriores de ciclización (iónicos, catalizados con metales, pericíclicos, asistidos con radicales libres), **esquema 1**.



Esquema 1. Síntesis de Poliheterociclos vía Reacciones de Multicomponentes

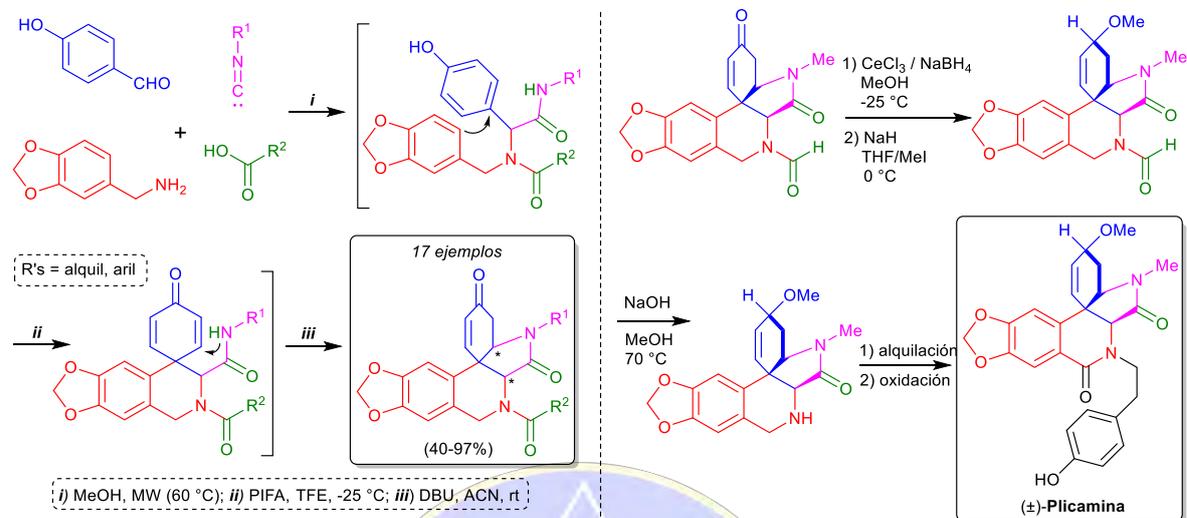
Un capítulo del *review* muestra el uso de varias estrategias sofisticadas y elegantes para acceder a sistemas poliheterocíclicos haciendo uso de metodologías MCR / ciclización pericíclica. En este contexto, se describe la combinación de aldehidos con aminas, isonitrilos y anhídrido maleico para acceder a poliheterociclos basados en el núcleo pirrolo[3,4-*b*]piridin-5-ona, incluyendo a varios análogos de productos naturales como la (±)-Nuevamina, (±)-Lennoxamina y Magallanesina, **esquema 2**. Cabe señalar que nuestro grupo de investigación es pionero y lider a nivel internacional en este tipo de reacciones con enfoque orientado a la química combinatoria (CC) y la diversidad estructural (DOS).



Esquema 2. Química Combinatoria y Síntesis Orientada a la Diversidad por Reacciones de Multicomponentes

De igual forma, se incluye un capítulo final en el que se muestra la importancia de las MCR's para sintetizar precursores de productos naturales complejos. Como ejemplo seleccionado, el grupo mexicano de investigación de L. D. Miranda y colaboradores acoplaron una reacción tipo Ugi en su versión de 4

componentes (U-4CR) con una secuencia multietapas para acceder a la (±)-Plicamina, poliheterociclo muy difícil de sintetizar por métodos convencionales, **esquema 3**.



Esquema 3. Síntesis de la (±)-Plicamina vía Reacciones de Multicomponentes

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Síntesis de ligantes di-tetrazólicos simétricos 1-sustituidos precursores de nuevos Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs)

Q. Roberto Edrey Blanco Carapia¹, I.B.I Julio Cesar Flores Reyes¹, Dr. Alejandro Islas Jácome¹, Dr. Eduardo González Zamora¹, Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado²

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, Iztapalapa, Ciudad de México. egz@xanum.uam.mx

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C.U., C.P 04510, Coyoacán, Ciudad de México.

edreyblanco@gmail.com

Resumen

Se sintetizó un par de ligantes di-tetrazólicos simétricos 1-sustituidos a partir de las correspondientes aminas y azida de sodio en una sola etapa de reacción con rendimientos excelentes (89-95%) en condiciones relativamente suaves. De forma adicional, se describe la síntesis de un ligante nuevo basado en el sistema policíclico aromático ‘antraceno’, el cual podría exhibir propiedades potenciales como agente acarreador y liberador de fármacos.

Introducción

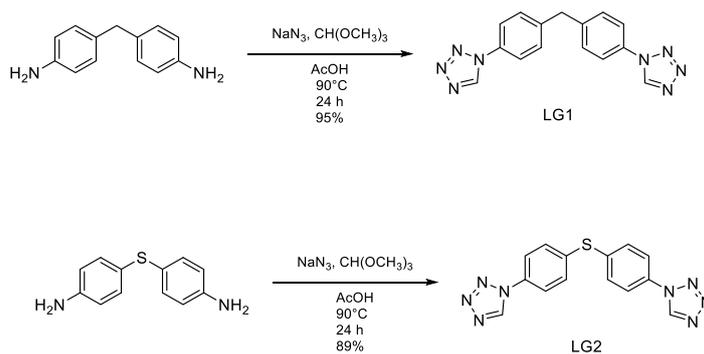
Polímeros de Coordinación Porosos (PCPs, también referidos como redes metalorgánicas MOFs) son materiales cristalinos sumamente interesantes debido a las arquitecturas que adquieren y sus numerosas aplicaciones. Estos materiales están constituidos por iones metálicos y ligantes orgánicos en redes *mono*-, *di*- y *tri*-dimensionales¹. La enorme popularidad que han adquirido los PCPs se debe a sus aplicaciones como son: captura, almacenamiento y separación de gases², catálisis heterogénea, quimio-sensores y aplicaciones como materiales de almacenamiento de energía³.

El amplio espectro de arquitecturas y topologías que exhiben los PCPs son consecuencia de las interacciones metal-ligante, interacciones supramoleculares, puentes de hidrogeno e interacciones débiles⁴. Así pues, la naturaleza estructural y electrónica de los ligantes juega un rol importantísimo en la estructura de estos materiales poliméricos cristalinos. Los ligantes funcionan como espaciadores de los iones metálicos, de manera que aspectos como la rigidez, flexibilidad, longitud, tamaño, geometría y sitios duros o blandos son en gran medida junto con el tipo de metal, responsables de la estructura y propiedades de los PCPs.

Ligantes basados en politetrazoles simétricos 1-sustituidos han sido utilizados como precursores de PCPs debido a su rigidez y a sus múltiples modos de coordinación con los metales utilizados en su fabricación.

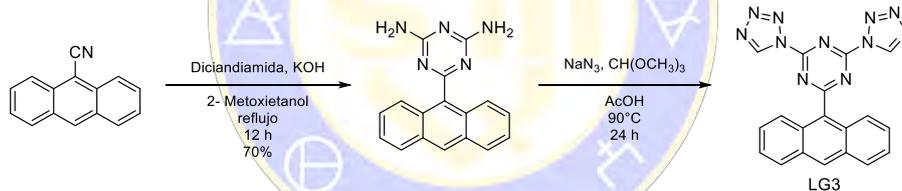
Resultados y Discusión

En el **esquema 1** se muestra la síntesis de los ligantes LG1 y LG2 a partir de las di-anilinas correspondientes. La reacción de ciclación sobre las aminas fue llevada a cabo usando ortoformiato de trimetilo como agente activador, azida de sodio como fuente del anión azida y ácido acético como disolvente a 90°C. El work-up consistió solamente en la filtración del sólido y lavados con distintos disolventes para purificar el producto.



Esquema 1. Síntesis de los ligandos LG1 y LG2.

Por otra parte, se está trabajando en la síntesis del ligante LG3 (**esquema 2**), el cual sería de gran interés en química medicinal debido a su rigidez estructural, tamaño y a los múltiples sitios coordinantes presentes en los heterociclos tetrazol y triazina. Es importante mencionar que tales sistemas heterocíclicos nitrogenados son la base estructural de varios fármacos comerciales como el agente regulador de la presión arterial losartán (tetrazol) y de varios anticonvulsivos (triazina). En este contexto, las características estéreo-electrónicas de este ligante junto con el uso de metales biocompatibles como el Ca, Cu, Mn, Mg, Zn y Fe, lo convierten en un potencial candidato para el desarrollo de PCPs con propiedades de acarreo y liberación de moléculas de interés farmacológico.



Esquema 2. Síntesis del ligante LG3.

Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar un par de ligandos di-tetrazólicos simétricos 1-sustituidos a partir de diaminas y azida de sodio con rendimientos prácticamente cuantitativos. Por otra parte, el ligante LG3 podría servir como precursor de un nuevo PCP con el fin de que presente propiedades de acarreo y liberación de fármacos.

Referencias

1. Sanchez, M.; Raziel, J.; Gonzalez, E.; Ibarra, A.I. *J. Mex. Chem. Soc.* **2016**, *60*, 43-57.
2. Song, K.S.; Daek, K.; Polychronopoulou, K.; Coskun, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 26860-26867.
3. Patel, H.A.; Je, S.H.; Park, J.; Chen, D.P.; Jung, Y.; Yavuz, C.T.; Coskun, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1357-1360.
4. Yeh, C.W.; Chang, J.H.; Chao, A.; Wang, S.B.; Wu, C.J.; Chen, J.D.; Wang, J.C. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1592-1565.

Síntesis de ligantes politetrazólicos precursores de nuevas redes metalorgánicas (MOFs)

Q. Roberto Edrey Blanco Carapia¹, I.B.I. Julio Cesar Flores Reyes¹, Dr. Alejandro Islas Jácome¹, Dr. Eduardo González Zamora¹, Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado²

¹ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, Iztapalapa, Ciudad de México. egz@xanum.uam.mx

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, C.U., C.P. 04510, Coyoacán, Ciudad de México.

edreyblanco@gmail.com

Resumen

Se describe la síntesis de un conjunto de cuatro ligantes tipo tetrazol 5-sustituido, los cuales serán precursores de nuevas MOFs. Los ligantes H₂LG1 y H₂LG2 han sido utilizados en la síntesis de polímeros de coordinación porosos. No obstante, los ligantes H₂LG3 y H₂LG4 son totalmente nuevos y, por tanto, las MOFs preparadas a partir de ellos también serían nuevas. Los cuatro ligantes fueron sintetizados con buenos rendimientos (50, 90, 28 y 63% respectivamente) en un máximo de dos etapas.

Introducción

Dentro de la ciencia de los materiales existe una clase de compuestos híbridos conocidos como redes metalorgánicas, las cuales son polímeros cristalinos que exhiben una alta porosidad. Tales materiales están constituidos por nodos metálicos (iones simples o clusters) conectados entre sí mediante moléculas orgánicas polidentadas (ligantes)¹. Dichos materiales porosos, también llamados polímeros de coordinación porosos (PCPs) han atraído en gran medida la atención en los últimos años de los químicos sintéticos debido a la vasta diversidad de estructuras y tipos de poro que presentan. Estas características sumadas a la naturaleza química de los ligantes, en conjunto, dan origen a potenciales aplicaciones, entre las que destacan: almacenamiento y separación de gases², conducción de protones³, catálisis⁴, quimiosensores⁵, propiedades magnéticas⁶ y propiedades electroquímicas⁷. Respecto a los ligantes, los que están basados en grupos carboxilato y piridinio han sido ampliamente utilizados para la síntesis de MOFs⁸. Sin embargo, ligantes basados en azoles como el imidazol, pirazol, triazol, tetrazol y sus derivados han cobrado suma importancia ya que presentan múltiples sitios de unión con el metal en cuestión⁹. En el caso de ligantes basados en tetrazoles, dados los múltiples sitios de coordinación que poseen (**Figura 1**)¹⁰, eventualmente pueden dar lugar a una vasta cantidad de arquitecturas y topologías en MOFs.

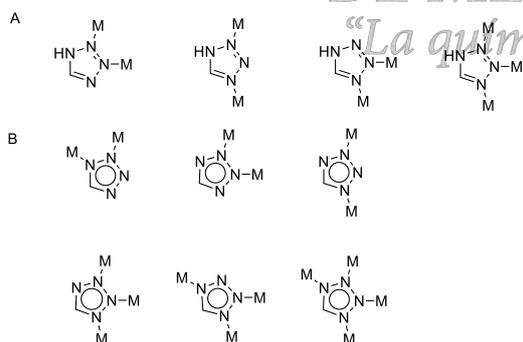


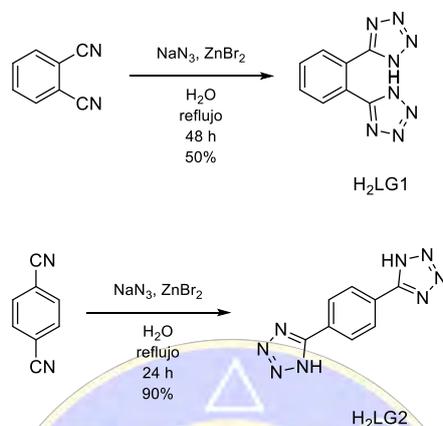
Figura 1. Modos de coordinación del tetrazol A (protonado) y B (desprotonado). M representa el ion metálico.

Resultados y Discusión

- Ligantes reportados previamente como precursores de MOFs.

Los siguientes ligandos ya han sido utilizados como precursores de MOFs. Sin embargo, se realizó su síntesis con el fin de fabricar nuevas MOFs con metales diferentes a los previamente utilizados.

La síntesis de los ligandos H₂LG1 y H₂LG2 se realizó a partir de los nitrilos correspondientes mediante una reacción de cicloadición [3+2] dipolar haciendo uso de la metodología reportada en 2001 por Demko y Sharpless¹¹ (**Esquema 1**).



Esquema 1. Síntesis de los ligandos H₂LG1 y H₂LG2.

ii) Ligandos nuevos

Los ligandos H₂LG3 y H₂LG4 se obtuvieron en dos etapas de síntesis (**Esquema 2**).



Esquema 2. Síntesis de los ligandos H₂LG3 y H₂LG4.

Para el ligante H₂LG3, primero se llevó a cabo la formación del di-fenilmetilnomalononitrilo, producto de una condensación de Knoevenagel entre la benzofenona y el dicianometano a 150°C y sin disolvente. Después se accedió al ligante tetrazólico mediante una ciclación [3+2] dipolar catalizada con ácido (reacción de Finnegan)¹², usando cloruro de amonio y azida de sodio en DMF a reflujo durante 48 horas.

Por último, el ligante H₂LG4 se sintetizó partiendo del 4-nitrobenzonitrilo para acceder al correspondiente tetrazol con base en la metodología reportada por Demko y Sharpless. Como etapa final se llevó a cabo un acoplamiento diazoico utilizando zinc como agente reductor y en condiciones básicas suaves.

El ligante H₂LG1, aun con el impedimento estérico que presenta debido a los heterociclos en posición *orto*, fue posible sintetizarlo con un rendimiento del 50%, calculado después de una recristalización. Espectros de RMN permitieron caracterizar a dicho compuesto.

La síntesis del ligante H₂LG2 se realizó prácticamente con rendimiento cuantitativo debido a que la formación del anillo de tetrazol estuvo favorecida por un grupo electro-atractor en posición *-para* (en este caso el ciano), lo cual resulta en un efecto activador para la reacción click. Una vez formado, la segunda ciclización está aún más favorecida debido a que el anillo de tetrazol en la posición 4 activa en mayor grado el segundo grupo nitrilo para la formación del nuevo tetrazol.

Respecto al ligante H₂LG3, la primera etapa dio un rendimiento bueno (40%), considerando que las cetonas son menos reactivas para experimentar condensaciones en comparación con los aldehídos. Además, aunque se forman varios subproductos, el work-up es sencillo. Después, una recrystalización por cambio de polaridad condujo al malonitrilo prácticamente puro. Finalmente, la cicloadición, aun con el posible impedimento estérico de la molécula, fue posible obtener un rendimiento de 70 %.

Por último, con respecto al ligante H₂LG4, la primera etapa fue cuantitativa. La razón es el grupo nitro, que al ser un grupo fuertemente electroatractor favorece la formación del tetrazol. En este paso una acidificación condujo al 4-nitrobenzotetrazol en forma cristalina. Como paso final se efectuó la formación del grupo azo usando con agente reductor el Zn obteniendo un rendimiento del 70%. Todos los compuestos fueron caracterizados por RMN-H¹ y RMN-C¹³, HRMS y punto de fusión.

Conclusiones

Se sintetizaron 4 ligantes del tipo politetrazólico con múltiples sitios de coordinación, grado de rigidez y simetría, con el objetivo de usarlos para la fabricación de nuevas MOFs. Los ligantes objetivo fueron preparados con buenos rendimientos, en un mínimo de etapas, y donde las purificaciones fueron relativamente sencillas.

Referencias

1. Sumida K.; Arnold, J. *Journal of Chemical Education*. **2011**, 88, 92-94.
2. Nandi, S.; Luna, P.D.T.; Rother, J.; Liu, M.; Buchanan, W.; Hawari, A.L.; Woo, T.K.; Vaidhyanathan, R. *Sci. Adv.* **2015**, 1, 1-9.
3. Ramaswamy, P.; Wong, N.E.; Shimizu, G.K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913-5932.
4. Zhang, T.; Manna, K.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3241-3249.
5. Meng, Q.G.; Xin, X.L.; Zhang, L.L.; Dai, F.N.; Wang, R.M.; Sun, D.F. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 24016-24021.
6. Zeng, M.H.; Yin, Z.; Tan, Y.X.; Zhang, W.X.; Hr, Y.P.; Kurmog, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4680-4688.
7. Yin, W.; Shen, Y.; Zou, F.; Hu, X.; Chi, B.; Huang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, 7, 4947-4954.
8. Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191-200.
9. Beckmann, U.; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 17-29.
10. Aromi, G.; Barrios, L.A.; Roubeau, O.; Gamez, P. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 485-546.
11. Demko, Z.P.; Sharpless, K.B. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7945-7950.
12. Finnegan, W.G.; Henry, R.A.; Lofquist, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3908-3911.

Uso del ácido 1-bencil-3-metiloxindolilacético como reactivo de derivación quirál para la asignación de la configuración absoluta de oxazolidin-2-onas quirales mediante RMN de protón.

Alejandro Mendoza Bautista¹, Óscar Rodolfo Suárez-Castillo¹, Myriam Meléndez-Rodríguez¹, Genaro Vargas Hernández².

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo 42184, México, ²Universidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca-Ciudad Sahagún Km. 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830 Zempoala, Hgo. osuarez@uaeh.edu.mx, amb890424@hotmail.com.

El interés por determinar la configuración absoluta (CA) de un compuesto orgánico quirál se debe a que existe una estrecha relación entre la actividad biológica y la quiralidad, de tal forma que en algunos casos se ha encontrado que uno de los enantiómeros presenta actividad biológica, mientras que el otro no la presenta, o más aún, presenta actividad biológica produciendo resultados completamente diferentes.¹ En consecuencia, se busca desarrollar nuevos métodos de análisis estructural rápidos, confiables y económicos que permitan asignar la CA de nuevos compuestos quirales.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta poderosa para determinar la CA de un compuesto quirál. Para esto se requiere formar dos derivados diastereoisoméricos haciendo uso de un reactivo de derivación quirál (RDQ). Los espectros de RMN de ¹H de cada par de diastereoisómeros permiten observar diferencias de desplazamientos químicos significativas ($\Delta\delta^{RS}$), que son consecuencia estructural del RDQ y proveen la información necesaria para determinar la CA en los sustratos.²

Las oxazolidinonas son entidades químicas presentes en muchas moléculas biológicamente activas y recientemente han surgido como una nueva clase de agentes quimioterapéuticos sintéticos con propiedades antibióticas (Figura 1).³

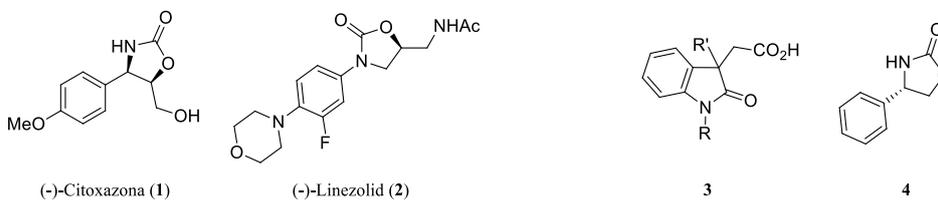


Figura 1

Figura 2

En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la asignación de la CA de ácidos oxindolilacéticos 1,3-disustituídos **3** usando la (*S*)-4-feniloxazolidin-2-ona (**4**) como RDQ (Figura 2). Considerando las características estructurales de los ácidos oxindolilacéticos y los valores de $\Delta\delta^{RS}$ obtenidos, resultó interesante explorar el uso del ácido 1-bencil-3-metiloxindolilacético (**10**) como RDQ para asignar la configuración absoluta de oxazolidin-2-onas quirales C4'-sustituidas vía la formación de las correspondientes oxindolilacetiloxazolidin-2-onas (**12**). El ácido **10** se preparó a partir del ácido 3-indolilacético (**5**) como se muestra en el esquema 1 y posteriormente se hizo reaccionar con las correspondientes oxazolidin-2-onas **11a-d** para obtener el par de imidas diastereoisoméricas **12a-d** que se separaron mediante cromatografía en columna (cc) debido a su diferente polaridad (Esquema 2).

Los espectros de RMN de protón de cada par de oxindoloxazolidin-2-onas **12a-d** muestran que en los diastereoisómeros más polares en cromatografía en capa fina (ccf) las señales de los protones del fragmento oxazolidinona H8' y H12' en **12a** y **12b**, H2'' en **12c**, la señal simple del grupo *tert*-butilo en **12d** y las señales de H6' en **12a-c** se encuentran desplazadas a menor frecuencia con respecto a los diastereoisómeros menos polares en ccf, como se muestra en la figura 3 para el par **12a**. Lo anterior se explica a partir de los modelos conformacionales empíricos propuestos para las imidas **12a**, en donde para el diastereoisómero más polar el anillo aromático del oxindol se orienta frente al fragmento oxazolidinona afectando

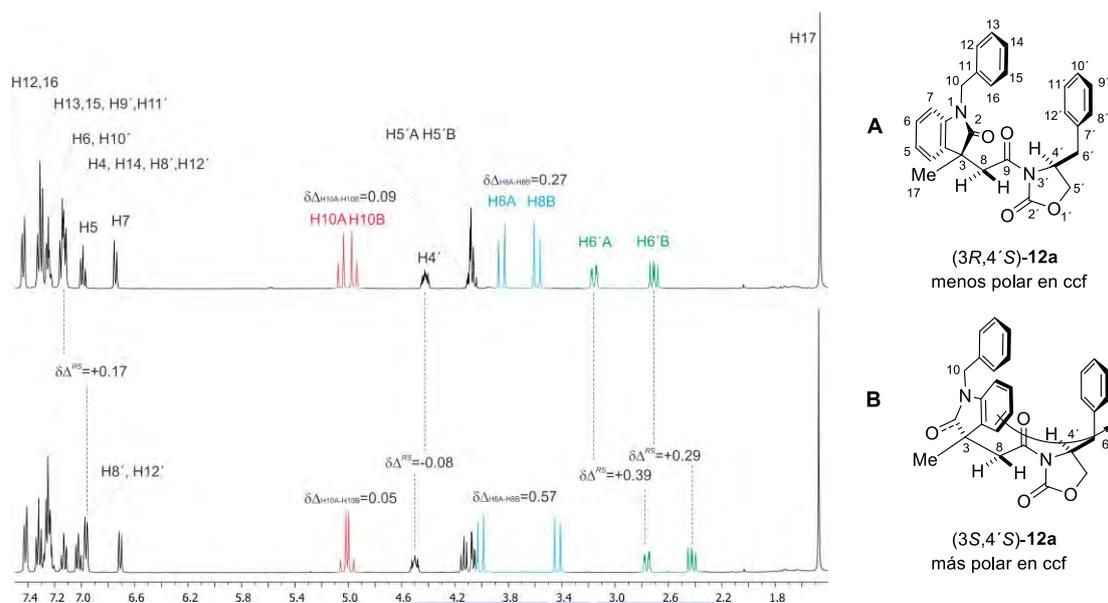


Figura 3. Espectros de RMN de ^1H de las imidas diastereoisoméricas (3*R*,4'*S*)- y (3*S*,4'*S*)-12a.

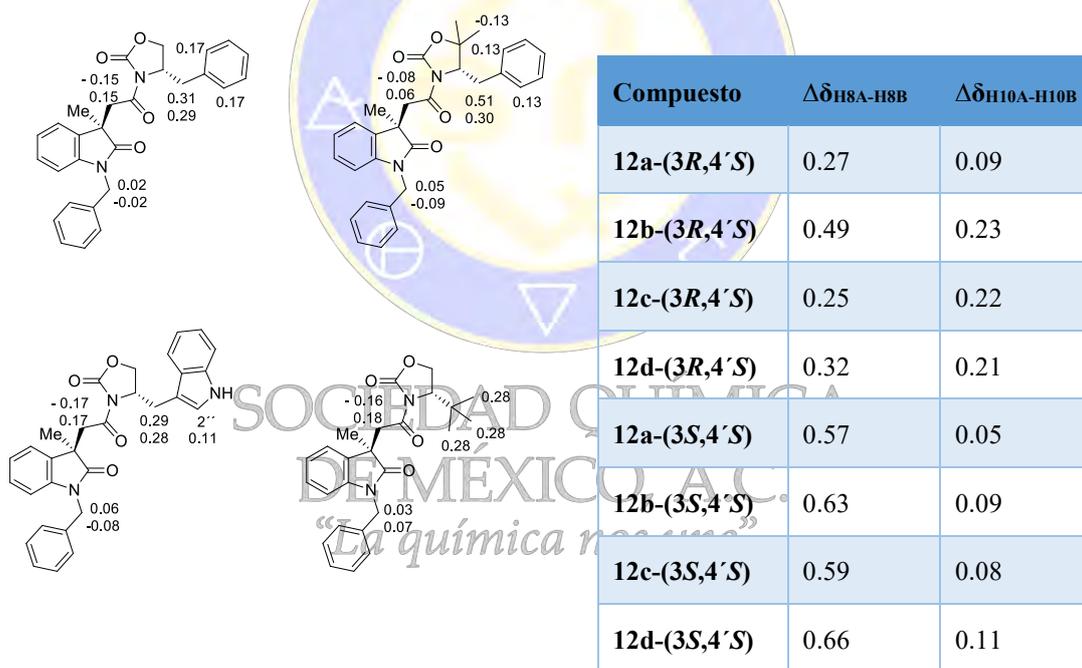


Figura 4. Diferencias de desplazamiento químico en ppm $\Delta\delta^{RS}$ y $\Delta\delta_{\text{H8A-H8B}}$, $\Delta\delta_{\text{H10A-H10B}}$ de las imidas (3*R*,4'*S*)- y (3*S*,4'*S*)-12a-d.

Bibliografía

1. Gaunt M. J.; Johansson C. C. C.; McNally A.; Vo N. T. *Drug Discover Today*, **2007**, 12, 8-27.
2. Seco J. M.; Quiñoa E.; Riguera R. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 17-117.
3. Zappia G.; Menendez P.; Delle-Monache G.; Misiti D.; Nevola L.; Botta B. *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2007**, 7, 389-409.

Síntesis de fosfonatos cíclicos incorporando piperazina, morfolina y tiomorfolina

Grecia K. Sánchez Muñoz, Rubén Oswaldo Argüello-Velasco, Mario Ordóñez Palacios.*

Centro de Investigaciones Químicas–IICBA. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

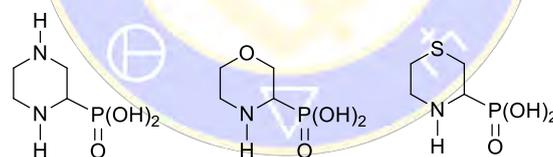
Av. Universidad 1001. 62209. Cuernavaca, Morelos, México

greciasanchezm@gmail.com ; palacios@uaem.mx

En este trabajo de investigación se desarrolló un método práctico para la síntesis del piperazin-2-fosfonato, morfolin-3-fosfonato y tiomorfolin-3-fosfonato de dimetilo a partir de los metoxiaminales y hemiaminales. El paso determinante de nuestra síntesis es la introducción de fosfitos de trialquilo a los iones iminio correspondientes. El procedimiento se basó en la reducción de las amidas cíclicas protegidas para obtener los hemiaminales, que sin aislarse se trataron con PPTS y MeOH proporcionando los metoxiaminales, los cuales se hicieron reaccionar con $(\text{EtO})_2\text{P}$ y $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ generando los α -aminofosfonatos. Por otra parte se hicieron reaccionar los hemiaminales de manera directa con $(\text{EtO})_2\text{P}$ y $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ obteniendo los α -aminofosfonatos cíclicos.

Introducción

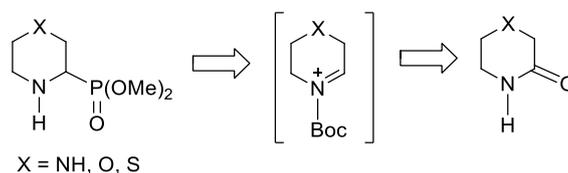
Los ácidos α -aminofosfónicos y sus ésteres han llamado considerablemente la atención debido a sus interesantes propiedades biológicas,¹ atribuido a la geometría tetraédrica de los sustituyentes alrededor del átomo de fósforo que semeja el estado de transición durante la hidrólisis de los enlaces peptídicos.² Debido a lo anterior, se han desarrollado diferentes métodos para su síntesis;³ sin embargo, los ésteres piperazin-2-fosfónico **1**, morfolin-3-fosfónico **2** y tiomorfolin-3-fosfónico **3** no se han obtenido, y es de llamar la atención, ya que sus análogos carboxílicos presentan propiedades químicas y biológicas importantes,⁴ por lo que en este trabajo se describe un método práctico para su obtención.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
La química nos une

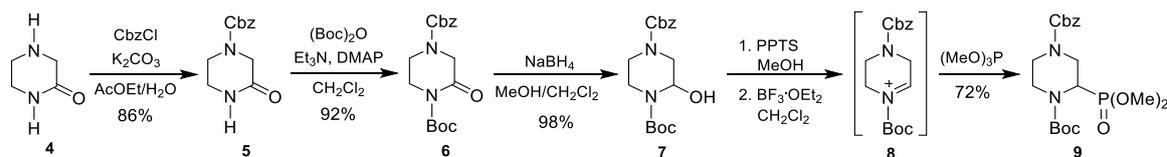
Resultados y discusión

Para la síntesis de los ésteres fosfónicos **1-3**, se propone como paso determinante la adición de fosfito de trimetilo a los correspondientes iones iminio, los cuales se pueden obtener a partir de piperazin-2-ona, morfolin-3-ona y tiomorfolin-3-ona, respectivamente (Esquema 1).



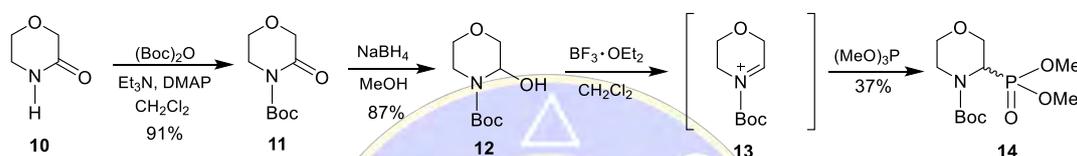
Esquema 1.

Para la síntesis del α -aminofosfonato cíclico **9**, el primer paso consistió en la protección ortogonal de los grupos amino de la piperazin-2-ona, obteniendo la piperazin-2-ona diprotectada **6** con un rendimiento global del 80%, la cual a través de su reducción con NaBH_4 proporcionó el hemiaminal **7** con un rendimiento del 98%. La reacción de **7** con PPTS/MeOH generó el metoxiaminal, el cual al ser un buen grupo saliente favorece la formación del ion iminio **8** en presencia de $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Finalmente, se adicionó $(\text{MeO})_3\text{P}$ para generar el α -aminofosfonato **9** con un rendimiento del 72% vía el ión *N*-aciliminio **8** (Esquema 2).



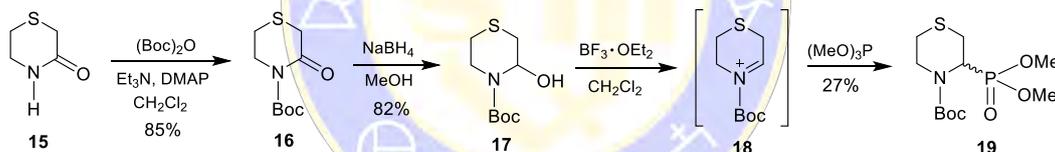
Esquema 2.

Para la síntesis del α -aminofosfonato cíclico **14**, se llevó a cabo la protección del grupo amino de la morfolin-3-ona con $(\text{Boc})_2\text{O}$, obteniendo la morfolin-3-ona *N*-Boc protegida **11** con un rendimiento del 91%, la cual por reducción con NaBH_4 , proporcionó el hemiaminal **12** con un rendimiento del 87%. Con el fin de reducir un paso de reacción y que existe la posibilidad de formar el ion iminio directamente del hemiaminal en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, se llevó a cabo la reacción de **12** con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ seguido de la adición de $(\text{MeO})_3\text{P}$, obteniendo el α -aminofosfonato **14** con un rendimiento del 37% vía el ion *N*-aciliminio **13** (Esquema 3).



Esquema 3.

Siguiendo el mismo procedimiento, la tiomorfolin-3-ona se convirtió en el α -aminofosfonato **19** con un rendimiento global del 19% vía el ion *N*-aciliminio **18** (Esquema 4).



Esquema 4.

Conclusión

En este trabajo se desarrolló un método eficiente para la síntesis de los α -aminofosfonatos cíclicos incorporando el anillo de piperazina, morfolina y tiomorfolina con buenos rendimientos químicos globales, a partir de las amidas vía sus iones aciliminio correspondientes. La formación de los iones iminio se llevó a cabo a partir de los metoxiaminales y posteriormente directamente de los hemiaminales, sin embargo, debido a que aún quedan ensayos por realizar, no es posible llevar a cabo una comparación de los rendimientos entre los dos métodos.

Bibliografía

¹ (a) Orsini, F.; Sello, G.; Sisti, M. *Curr. Med. Chem.* **2010**, *17*, 264-289; (b) Huang, J.; Chen, R. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 480-492; (c) *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: Chemistry and Biological Activity*; Kukhar, V. P., Hudson, H. R., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2000**.

² Mucha, A.; Kafarski, P.; Berlicki, L. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 5955-5980.

³ (a) Ordóñez, M.; Viveros-Ceballos, J. L.; Cativiela, C.; Sayago, F. J. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 1745-1784; (b) Ordóñez, M.; Viveros-Ceballos, J. L.; Cativiela, C.; Arizpe, A. *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 310-341; (c) Ordóñez, M.; Rojas-Cabrera, H.; Cativiela, C. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 17-49; (d) Ordoñez, M.; Sayago, F. J.; Cativiela, C. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6369-6412.

⁴ (a) Toolia, K.; Theodosios-Nobelos, P.; Rekka, E. A. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2015**, *348*, 629-634;

(b) Narsimha, S.; Kumar, T. R.; Kumar, N. S.; Yakoob, S.; Reddy, N. V. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 5321-5327; (c) Blizzard, T.; Singh, S.; Patil, B.; Chindurala, N.; Komaduri, V.; Debnath, S.; Belyakov, S.; Crespo, A.; Struck, A.; Kurtz, M.; Wiltsie, J.; Shen, X.; Sonatore, L.; Arocho, M.; Lewis, D.; Ogletree, M.; Biftu, T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 1111-1115; (d) Levin, J. I.; Chen, J. M.; Laakso, L. M.; Du, M.; Du, X.; Venkatesan, A. M.; Sandanayaka, V.; Zask, A.; Xu, J.; Xu, W.; Zhang, Y.; Skatnicki, J. S.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4345-4349.

⁵ (a) Bonilla-Landa, I.; Viveros-Ceballos, J. L.; Ordóñez, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, *25*, 485-487;

(b) Viveros-Ceballos, J. L.; Martínez-Toto, E. I.; Eustaquio-Armenta, C.; Cativiela, C.; Ordóñez, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6781-6787



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

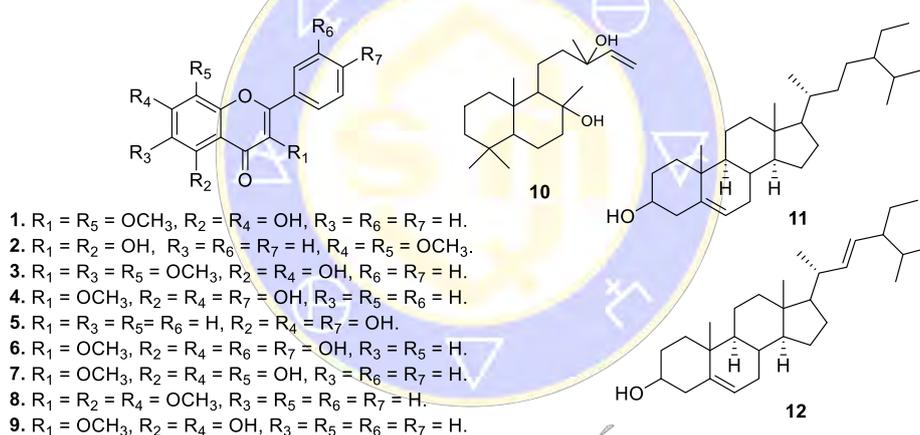
Análisis Quimiométrico por RMN ¹H de Muestras Comerciales de Gordolobo Mexicano (*Gnaphalium spp.*)

Julio Cesar Ontiveros Rodríguez, Francisco Javier Serrano Martínez, Luis Gerardo Zepeda Vallejo*

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Lázaro Cárdenas, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomas C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, Ciudad de México.

ju_ontiveros@hotmail.com; lgzpeda@prodigy.net.mx

El gordolobo mexicano es una planta común de amplio uso medicinal en nuestro país. Sus propiedades medicinales se atribuyen principalmente a tres especies, de las cuales se han aislado algunos compuestos orgánicos con actividad biológica. Sin embargo, no existen estudios relacionados con la “huella digital” de esta planta, por lo que no se conoce con certeza cual es la especie que presenta una mejor actividad biológica. En este trabajo se presenta el desarrollo de un método quimiométrico que incluye el análisis del perfil metabolómico de varias muestras comerciales de gordolobo mediante RMN ¹H con el propósito de identificar los metabolitos responsables de su actividad biológica. El presente estudio aporta información relevante para implementar protocolos de control de calidad sobre el consumo de plantas medicinales.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Análisis Quimiométrico por RMN ¹H de Muestras Comerciales de Gordolobo Mexicano (*Gnaphalium spp.*)

Julio Cesar Ontiveros Rodríguez, Francisco Javier Serrano Martínez, Luis Gerardo Zepeda Vallejo.

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Lázaro Cárdenas, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomas C.P. 11340 Delegación Miguel Hidalgo, Ciudad de México. ju_ontiveros@hotmail.com lgzepeda@prodigy.net.mx

Introducción

La quimiometría es un campo interdisciplinario que involucra el análisis multivariante, modelos matemáticos, informática y química analítica. En los últimos años esta área del conocimiento ha adquirido una relevancia importante debido a que permite analizar la composición de mezclas muy complejas de compuestos químicos provenientes de sistemas biológicos, aliándose de esta manera con la metabolómica. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se ha vuelto una herramienta muy importante en este tipo de análisis dirigidos al estudio de plantas, ya que permite visualizar simultáneamente todos los metabolitos secundarios detectables por esta técnica. Así mismo, en un espectro de RMN las señales son proporcionales a su concentración molar, haciendo posible una comparación directa de las concentraciones de todos los compuestos presentes en una planta, y desde el punto de vista de caracterización la RMN es una técnica muy eficaz para la elucidación estructural.

Marco Teórico

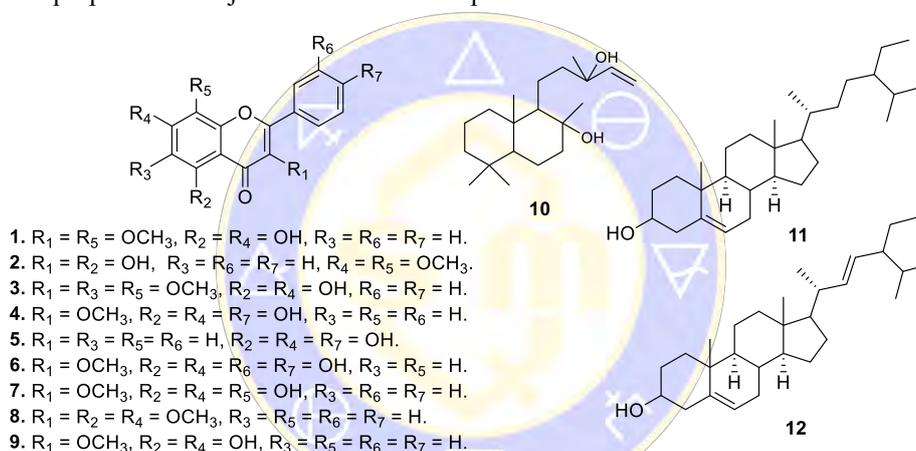
Una serie de métodos espectroscópicos y cromatográficos pueden proporcionar datos analíticos sobre muchos componentes de una única muestra. Situaciones como éstas, en que se miden diversas variables para cada muestra, proporcionan datos multivariantes. En química analítica estos datos se emplean, entre otras cosas, para la discriminación o clasificación de los datos de acuerdo con el tipo de muestra o inclusive la procedencia de la misma.¹ De esta manera, la estadística multivariante está íntimamente ligada con la quimiometría, ya que por medio de algunos métodos, como el análisis por componentes principales (PCA por sus siglas en inglés), análisis de clúster (CA) y el análisis discriminante (DA), se pueden distinguir patrones y hacer interpretaciones con respecto a las similitudes y diferencias que pueden presentar las muestras a analizar.

Por otro lado, el uso de plantas medicinales en México está ampliamente difundido para el tratamiento de algunas enfermedades desde tiempos ancestrales. Actualmente, su uso sigue siendo común entre la población. Existen en la actualidad métodos oficiales de identificación de plantas, como los que se pueden encontrar en la Farmacopea Herbolaria de los Estados Unidos Mexicanos (FHEUM),² y algunas normas en la Ley General de Salud vigente.³ Sin embargo, este tipo de evaluación no provee una imagen completa de las preparaciones herbolarias, dado que pueden ser muchos los compuestos responsables de sus efectos terapéuticos. Esta diversidad de constituyentes químicos podría funcionar de manera sinérgica y resulta muy difícil su separación en fracciones activas. Además, su concentración puede variar dependiendo de la temporada de cosecha, el clima, la estación del año, los procesos de secado y muchos otros factores. Por lo tanto, es necesario determinar un perfil completo de los constituyentes químicos en estos productos, con tal de asegurar la confiabilidad y la repetitividad de la investigación farmacológica y clínica, para entender su actividad biológica y posibles efectos secundarios, para asegurar las concentraciones terapéuticas de los metabolitos activos y para mejorar el control de calidad de estos productos.^{4,5}

Existe una gran variedad de especies de plantas que se conocen como gordolobo. En Europa, algunas plantas del género *Verbascum* (Scrophulariaceae) como *V. densiflorum* Bertol, *V. thapsus* L. y *V. phlomoides* L. son consideradas dentro de esta denominación (“mullein flower” en inglés) de acuerdo con la Farmacopea Europea.⁶ Según la Farmacopea Herbolaria de los Estados Unidos Mexicanos (FHEUM), las especies más comunes del género *Gnaphalium* (Asteraceae) consideradas como gordolobo mexicano son *G. liebmanii*, *G. oxyphyllum* y *G. viscosum*.² Además, en el estado de Veracruz, México, se le conoce

como gordolobo a *Bocconia frutescens* L. (Papaveraceae), que es un arbusto de hasta 3 m de altura, mientras que las especies mencionadas anteriormente son hierbas que miden entre 10 y 150 cm de alto.⁷ Todas las especies consideradas anteriormente tienen en común el mismo uso dentro de la medicina tradicional: son utilizadas para tratar afecciones respiratorias como tos, asma y bronquitis.^{8,10}

En cuanto a la composición química de estas plantas, de algunas especies del género *Verbascum* se han aislado saponinas, flavonoides, glucósidos monoterpénicos, neolignan, esteroides y algunos alcaloides.⁹ De las hojas de *B. frutescens* se han aislado principalmente alcaloides, además de algunos ácidos fenólicos y compuestos flavonoides.¹⁰ De algunas especies del género *Gnaphalium* se han aislado flavonoides como la gnafalina A (1), gnafalina B (2), araneol (3), 3-metilkaempferol (4), apigenina (5), 3-metoxiquercetina (6) y 3-metoxi-8-hidroxisalangina (7), sesquiterpenos, diterpenos como el esclareol (10), triterpenos, fitosteroles como el β -sitosterol (11) y el estigmasterol (12), antraquinonas y derivados del ácido cafeoilquinico. La identificación del gordolobo mexicano, de acuerdo con la FHEUM, se basa en la presencia de la gnafalina A en cantidades no menores al 0.08 por ciento respecto a la muestra vegetal seca. Las gnafalinas A y B son flavonoides que han sido identificados como principios activos en *Gnaphalium liebmanii* con propiedades relajantes del músculo traqueal.¹¹



Análisis exploratorio de muestras de gordolobo

Para el análisis quimiométrico propuesto del gordolobo se adquirieron 15 muestras en algunos mercados de la Ciudad de México. En un inicio, se prepararon extractos acuosos simulando la preparación de una infusión (como comúnmente se administra esta planta). Los procesos de extracción y la preparación de las muestras se llevaron a cabo con base en metodologías descritas¹² que incluyen la adición de búfer de fosfatos, sal de sodio del ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3- d_4 como referencia y 10% de agua deuterada para el anclaje en el espectrómetro de RMN. El análisis de los espectros de RMN ^1H reveló la presencia de una mezcla compleja de azúcares, aminoácidos como alanina, valina y asparagina y ácidos orgánicos como fórmico, fumárico, gálico y málico principalmente, cuyas cantidades y presencia fueron variables en las muestras (Figura 1).

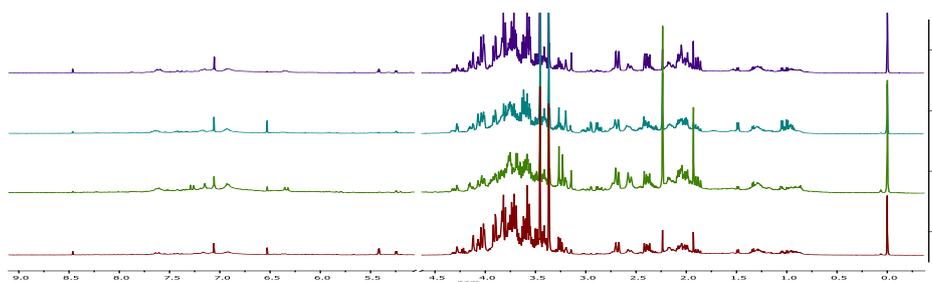


Figura 1. Espectros de RMN ^1H (500 MHz, D_2O) del extracto acuoso de algunas muestras representativas de gordolobo.

En el análisis de los espectros de los extractos acuosos fue destacable la ausencia de señales características de flavonas, sobre todo en la región aromática. El interés en saber si las flavonas características para este género estaban presentes en las muestras que se analizaron llevó a proponer una extracción selectiva empleando un sistema de dos disolventes (agua-cloroformo), de modo que en una fase se obtuvieran compuestos polares como los carbohidratos, mientras que en la fase orgánica compuestos del metabolismo secundario, como las flavonas. La extracción se llevó a cabo en baño con ultrasonido a temperatura ambiente durante 15 minutos dando como resultado la formación de dos fases. Después de separar la fase clorofórmica, centrifugarla, filtrarla y concentrarla, se preparó la muestra para RMN empleando deuteriocloroformo y hexametildisilano como referencia. El análisis de los espectros reveló la presencia de algunas señales características de flavonas, además de algunos diterpenos y ácidos grasos principalmente (Figura 2).

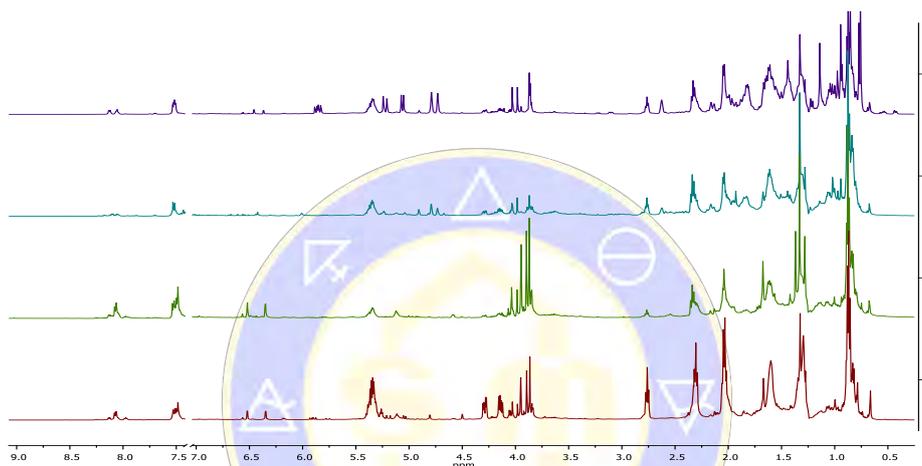


Figura 2. Espectros de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) del extracto selectivo de algunas muestras comerciales de gordolobo.

El conjunto de espectros obtenidos de las muestras se analizó mediante estadística multivariante. Para este procedimiento los espectros de referenciaron, se realizó corrección de línea base, se llevó a cabo “binning” en la región de 2.86 a 8.70 ppm, se normalizó con respecto al área total del espectro, se eliminó el área correspondiente a la señal del cloroformo y se convirtieron a formato numérico. Se construyó una tabla conteniendo los valores de las integrales en cada región del espectro (variables) y se analizó por medio del análisis de componentes principales. De esta forma, se logró el reconocimiento de al menos cuatro grupos en las muestras analizadas (Figura 3). Los datos obtenidos de este análisis estadístico mostraron que los compuestos que promueven la diferenciación de estos tres grupos son principalmente flavonas y diterpenos.

Para identificar de manera inequívoca el patrón de las señales de cada flavona se hizo necesario construir una base de datos interna a partir de los datos de RMN de cada una de ellas. Para esto, se llevó a cabo un extracto metanólico de una muestra de gordolobo del cual se lograron obtener las flavonas mencionadas en el marco teórico, además de la 3,5,7-trimetoxiflavona (**8**) y 3-metoxigalangina (**9**), que no han sido reportadas en el género y que fueron caracterizadas con base en sus datos de RMN en una y dos dimensiones. La 3,5,7-trimetoxiflavona (**8**) resulta ser una de las que caracterizan a uno de los grupos (el grupo de la derecha en la Figura 3) mientras que en otras muestras aparece en menor cantidad o incluso no se observa. Su presencia es rápidamente identificable por las señales dobles en 6.52 y 6.35 ppm ($J = 2.0$ Hz para cada señal) y se observa como la flavona más abundante (Figura 2, espectros 1 y 2). El diterpeno esclareol (o un compuesto derivado de él) resulta ser también un compuesto que discrimina entre las muestras, ya que su presencia se observó en las muestras del grupo de la izquierda de la Figura 3, esto de acuerdo con las señales características y fácilmente identificables (Figura 2, espectro 4), como la doble de dobles en δ 5.87 ($J = 17.5, 11.0$ Hz), dos señales dobles de dobles en δ 5.23 ($J = 17.5, 1.5$ Hz) y δ 5.06 ($J = 11.0, 1.5$ Hz) que corresponden con el compuesto **10** de acuerdo a los datos encontrados en la literatura.¹³

El tipo y la cantidad de flavonas resultó diferente entre las muestras; sin embargo, la presencia de araneol y gnafalinas A y B resultó constante en casi todas las muestras.

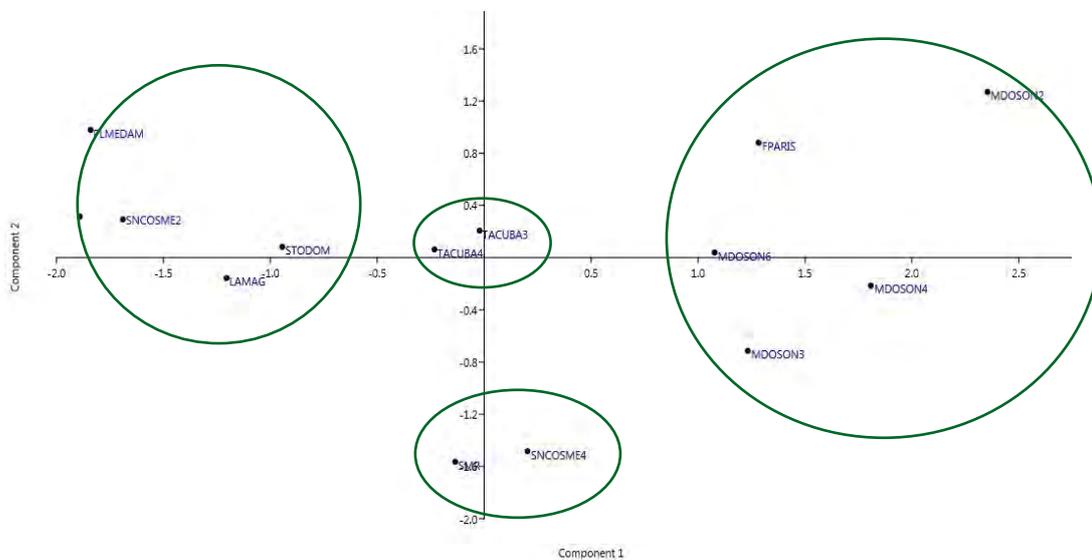


Figura 3. Gráfica de dispersión generada mediante el análisis de componentes principales de los espectros de las muestras de gordolobo.

Conclusiones

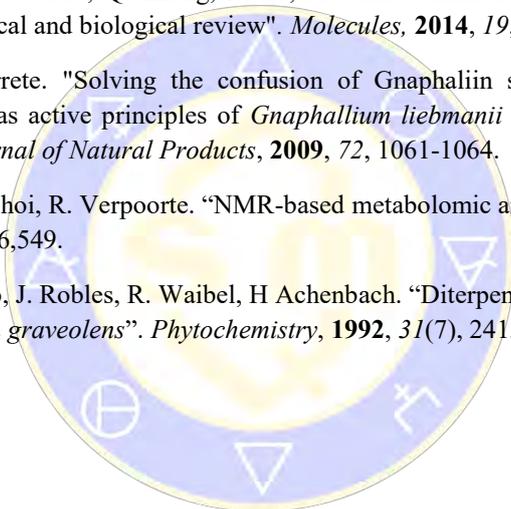
La RMN es una herramienta muy útil en el análisis de extractos de plantas. Presenta varias ventajas con respecto a otras técnicas espectroscópicas y cromatográficas desde el punto de vista analítico, ya que facilita la identificación expedita de los metabolitos presentes en el extracto que están en el nivel de detección de esta técnica.

Como se demostró en el análisis exploratorio de las muestras de gordolobo, existen diferencias importantes en cuanto a composición química en las diferentes muestras (tanto cualitativa como cuantitativamente). Estas diferencias pueden deberse a diversos factores, como el origen geográfico de la planta, el tiempo de colecta, las condiciones de almacenamiento variedades de la especie, entre otros. Como resultado de ello, el presente trabajo reveló que la dosificación que recibe un paciente que recurre a la medicina herbolaria no siempre es la misma. Esto deja en evidencia que resulta necesario implementar algunos criterios de análisis, adicionales a los ya existentes, que sean más detallados y permitan la caracterización e identificación de plantas medicinales de una manera más amplia, y sobre todo más segura para su consumo. En este sentido, el análisis basado en RMN de los perfiles metabolómicos que caracterizan los extractos de esas plantas, junto con el análisis quimiométrico, pueden tener un papel central en el control y fortalecimiento de la medicina herbolaria tradicional.

Referencias

1. J. N. Miller, J. C. Miller. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid: Pearson Educación S.A., **2002**.
2. Secretaría de Salud. Farmacopea Herbolaria de los Estados Unidos Mexicanos. **2013**.
3. Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-072-SSA1-2012, Etiquetado de medicamentos y de remedios herbolarios. [En línea] **2012**. http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5278341&fecha=21/11/2012.
4. Bauer, R. "Quality criteria and standarization of phytopharmaceuticals: can acceptable drug standars de achieved". *Drug Information Journal*, **1998**, 32(1), 101-110.

5. K. Folashade, E. Omoregie, A. Ochogu. "Standarization of herbal medicines - A review". *International Journal of Biodiversity and Conservation*, **2012**, 4(3), 101-112.
6. European Directorate for the Quality of Medicines and Health Care. European Pharmacopoeia. **2005**.
7. Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana, UNAM. Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana. [En línea] <http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=Bocconia%20frutescens&id=7546>.
8. B. sen, s. Dosler, A. Mericli. "Chemical constitutens and antimicrobial activity of Verbascum lagurus". *Chemistry of Natural Compounds*, **2015**, 51(1), 139-140.
9. L. Ortega, I. Rodríguez, J. Leyva, M. Cruz, B. Silva, G. González, M. Siddiqui, J. Ayala. "Potential of medicinal plants as antimicrobial and antioxidant agents in food industry". *Journal of Food Science*, **2014**, Vol. 79(2), R129-R-137.
10. X. Yu, X. Gao, Z. Zhu, Y. Cao, Q. Zhang, P. Tu, X. Chai. "Alkaloids from the tribe Bocconieae (Papaveraceae): A chemical and biological review". *Molecules*, **2014**, 19, 13042-13060.
11. F. Rodríguez, A. Navarrete. "Solving the confusion of Gnaphaliin structure: Gnaphaliin A and Gnaphaliin B identified as active principles of *Gnaphallium liebmanii* with tracheal smooth muscle relaxant properties". *Journal of Natural Products*, **2009**, 72, 1061-1064.
12. H. Kyong Kim, Y. Hae Choi, R. Verpoorte. "NMR-based metabolomic analysis of plants". *Nature Protocols*, **2010**, 5(3), 536,549.
13. R. Torrenegra, J. Pedrozo, J. Robles, R. Waibel, H Achenbach. "Diterpenes from *Gnaphalium pellitum* and *Gnaphalium graveolens*". *Phytochemistry*, **1992**, 31(7), 2415-2418.



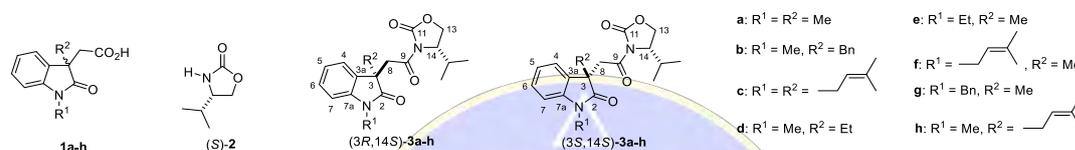
SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Uso de la (*S*)-4-isopropiloxazolidin-2-ona en la asignación de la configuración absoluta de ácidos oxindolilacéticos 1,3-disustituidos mediante RMN de protón.

Alberto Aristeo-Domínguez, **Alejandro Mendoza-Bautista**, Oscar R. Suárez-Castillo, Myriam Meléndez-Rodríguez, Maricruz Sánchez-Zavala. Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México. osuarez@uaeh.edu.mx.

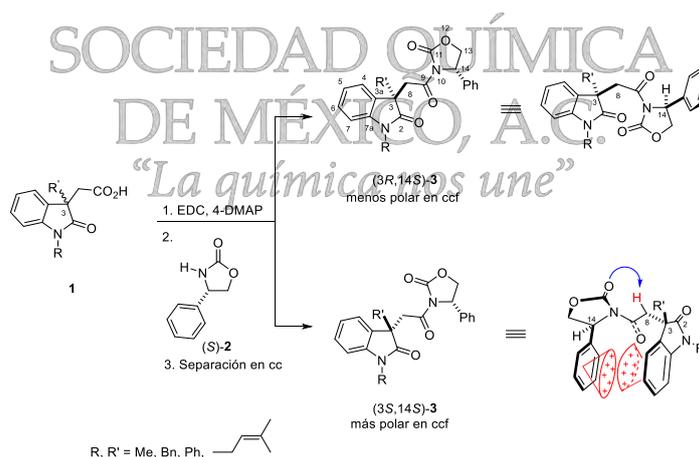
Resumen

Se describe el uso de la (*S*)-4-isopropiloxazolidin-2-ona (**2**) para determinar la configuración absoluta de los ácidos oxindolilacéticos 1,3-disustituidos **1a-h** mediante la inspección de la apariencia de las señales del grupo isopropilo en los espectros de RMN de protón de las correspondientes oxindolilacetil-4-isopropiloxazolidin-2-onas diastereoisoméricas **3a-h**.



Introducción

Las oxazolidinonas quirales son compuestos que se usan como inductores asimétricos en la síntesis de β -lactamas.¹ También han sido utilizadas como inductores quirales en adiciones de Michael,² acetilación de alquenos,³ ciclopropanaciones,⁴ alilaciones⁵ y en reacciones Diels-Alder.⁶ Recientemente han surgido como una clase de potentes antibióticos sintéticos.⁷ Así también, recientemente la (*S*)-feniloxazolidin-2-ona (**2**) ha sido utilizada como reactivo de derivación quiral (RDQ) en la determinación de la configuración absoluta, mediante RMN de protón, del átomo de carbono estereogénico C3 de los ácidos 1,3,3-trialquiloxindólicos **1**⁸ a través de la formación de las imidas diastereoméricas **3** (Esquema 1). La configuración absoluta de las imidas **3** se estableció por el efecto recíproco diamagnético entre los anillos aromáticos del indol y del sustituyente fenilo del fragmento oxazolidinona presente en el diastereoisómero más polar (*3S,14S*)-**3** y ausente en el menos polar (*3R,14S*)-**3**.⁸



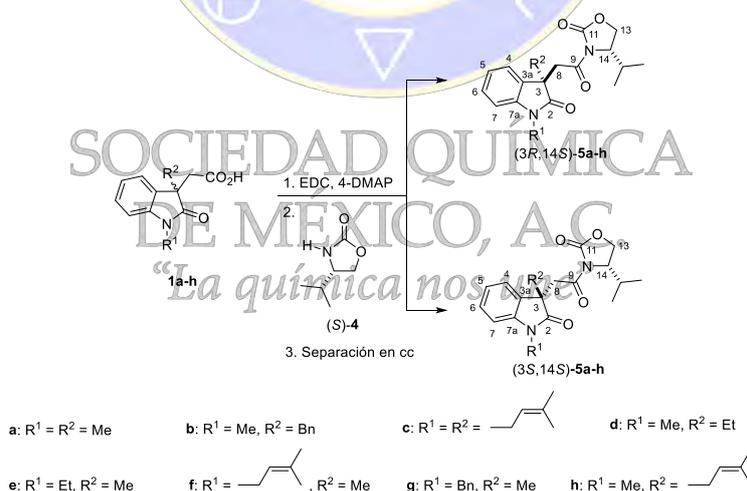
Esquema 1. Derivatización de los ácidos racémicos **1**.

Con el objetivo de determinar si un grupo diferente a fenilo, como el isopropilo, pudiera influenciar la conformación preferida en diastereoisómeros del tipo de **3** y analizar su efecto en la determinación de su configuración absoluta, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de las oxindolilacetil-oxazolidinonas **5** (Esquema 2). Así, los ácidos carboxílicos **1a-h** se hicieron reaccionar con la (*S*)-isopropiloxazolidin-2-ona

(4) para generar los correspondientes pares de oxindolilacetil-oxazolidinonas diastereoisoméricas **5a-h** que se separaron fácilmente por cromatografía en columna (cc) y cuyos espectros de RMN de ^1H mostraron en todos los casos, valores de diferencias de desplazamientos químicos ($\Delta\delta^{RS}$) positivos ($\Delta\delta^{RS} = \delta_R - \delta_S$, donde los descriptores *R* y *S* se refieren a la configuración del centro estereogénico C3 del fragmento oxindólico) para las señales de H15, Me16 y Me17 del grupo isopropilo. En los diastereoisómeros **5a-h** de menor polaridad en ccf, las señales dobles para Me16 y Me17 están sobrepuestas, mientras que en los diastereoisómeros de mayor polaridad en ccf aparecen separadas y desplazadas a menor frecuencia. Las señales para los protones H13A, H13B y H14 en los diastereoisómeros menos polares colapsan en una señal ancha, mientras que en los diastereoisómeros más polares se aprecian las señales de cada protón. Respecto al sistema AB para H8, la apertura entre las señales H8A y H8B ($\Delta\delta_{\text{H8A-H8B}}$) es mayor en los diastereoisómeros más polares que en los diastereoisómeros menos polares. A manera de ejemplo, en la figura 1 se muestran los espectros de RMN de protón del par **5a** (Figura 1). Los desplazamientos químicos (δ) para el resto de las señales de los diastereoisómeros **5a-h** no muestran diferencias significativas. En ambos diastereoisómeros los δ se corroboraron mediante espectroscopia bidimensional a dos y tres enlaces (HMBC). Los datos de $\Delta\delta^{RS}$ de los pares diastereoisoméricos se incluyen en la figura 2, donde se aprecia que los sustituyentes en N1 y C3 no afectan la sistematicidad observada en el signo de los valores de $\Delta\delta^{RS}$.

Con base en los valores $\Delta\delta^{RS}$ (Figura 2) y en lo establecido en nuestro grupo de trabajo para imidas análogas,⁸ se propone que en los diastereoisómeros más polares **5a-h** (Figura 3) el grupo fenilo del fragmento oxindol se encuentra orientado frente al fragmento oxazolidinona ocasionando un efecto de protección diamagnética sobre los protones H13-H17 de este fragmento correspondiendo con la configuración (3*S*,14*S*). El observar una señal doble para cada metilo del grupo isopropilo sugiere que en los diastereoisómeros (3*S*,14*S*)-**5a-h** el giro libre del enlace C14-C15 está restringido, probablemente por el impedimento estérico del anillo oxindólico, originando que los grupos metilo del grupo isopropilo estén fijos y experimenten una fuerza diferente de la anisotropía del anillo aromático.

En los diastereoisómeros menos polares los anillos de oxindol y oxazolidinona están alejados y no hay efectos de protección correspondiendo con la configuración (3*R*,14*S*) (Figura 3).



Esquema 2. Obtención de las oxindolilacetil-isopropiloxazolidin-2-onas (3*R*,14*S*)- y (3*S*,14*S*)-**5a-h**.

Estos resultados permiten proponer que la configuración absoluta de las oxindolilacetil-isopropiloxazolidin-2-onas diastereoisoméricas del tipo de **5** se podría asignar por simple inspección del espectro de RMN de ^1H al observar el δ y la apariencia de las señales H13-H17 del fragmento oxazolidinona y la apertura del sistema H8AB ($\Delta\delta_{\text{H8A-H8B}}$) del anillo oxindólico, así como por la polaridad de los diastereoisómeros en ccf.

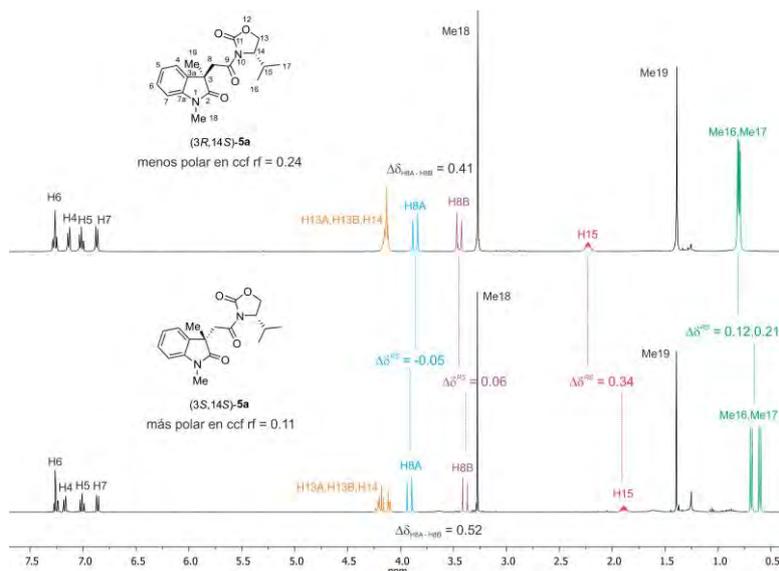


Figura 1. Espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de las imidas diastereoisoméricas **5a**.

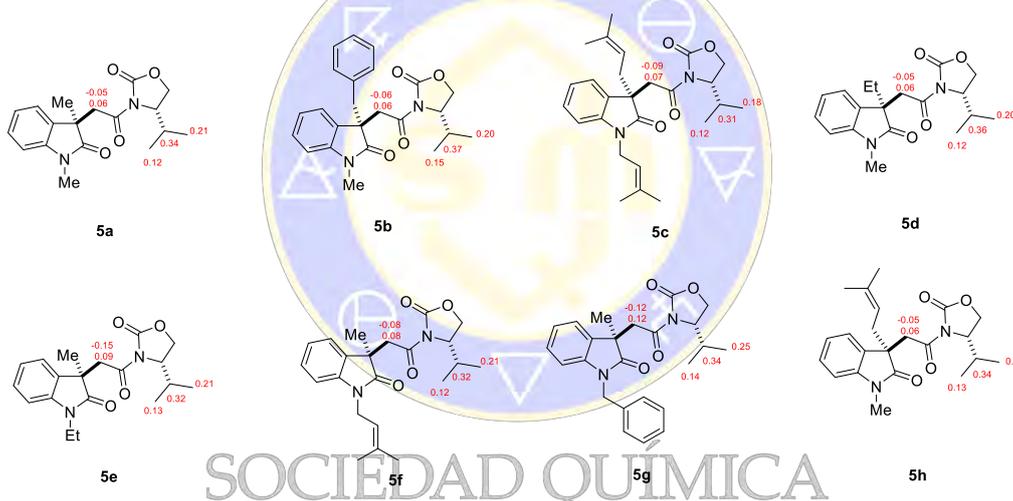


Figura 2. Valores de $\Delta\delta^{RS}$ para los protones del grupo isopropilo y metilénicos H8A,B en los pares de oxindolilacetil-oxazolidinonas **5a-h**.

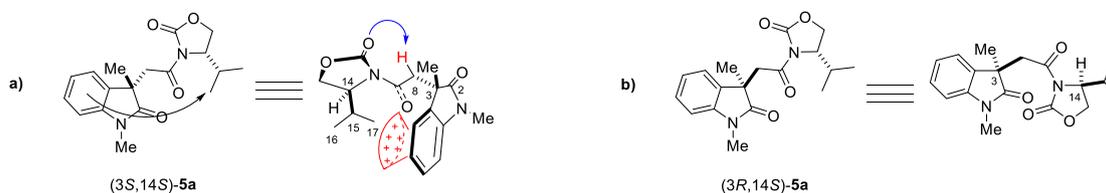


Figura 3. Modelos propuestos para las imidas (a) $(3S,14S)$ -**5a**, donde se muestra el efecto anisotrópico del anillo aromático del oxindol sobre el grupo isopropilo, y (b) $(3R,14S)$ -**5a**, sin efecto anisotrópico debido a la orientación en lados opuestos del anillo del oxindol y del grupo isopropilo.

Bibliografía

1. Palomo C., Aizpurua J. M., Mielgo A. y Linden A., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9186-9201.
2. McKillop A., McLaren L., Taylor R. J. K., Watson R. J. y Lewis N. J., *J. Chem., Soc. Perkin Trans. 1*, **1996**, 1385-1393.
3. Draheim S. E., Bach N. J., Dillard R. D., Berry D. R., Carlson D. G., Chirdadze N. Y., Clawson D. K., Hartley L. W., Johnson L. M., Jones N. D., McKinney E. R., Mihelich E. D., Olkowski J. L., Schevitz R. W., Smith A. C., Snyder D. W., Sommers C. D. y Wery J. P., *J. Med. Chem.*, **1996**, *39*, 5159-5175.
4. Davies S. G., Sanganee H. J., *Tetrahedron Asymmetry*, **1995**, *6*, 671-674.
5. Hosokawa T., Yamanaka T., Itotani M. y Murahashi S.-I., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 6159-6167.
6. Akiba T., Tamura O., Hashimoto M., Kobayashi Y., Katoh T., Nakatani K., Kamada M., Hayakawa I. y Terashima S., *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 3905-3914.
7. (a) Bharath Y., Alugubelli G.R., Sreenivasulu R., *Chem. Pap.*, **2018**, *72*, 457-468. (b) Hoagland D. T., Liu J., Lee R. B., Lee R. E., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2016**, *102*, 55-72. (c) Kaur K., Kumar V., Beniwal V., Kumar V., Kumar N., Sharma V., Jaglan S., *Med. Chem. Res.*, **2016**, *25*, 2237-2249. (d) Zhanel G. G., Love R., Adam H., Golden A., Zelenitsky S., Schweizer F., Gorityala B., Wiens L. P. R. S., Rubinstein E., Walkty A., Gin A. S., Gilmour M., Hoban D. J., Lynch J. P., Karlowsky J. A., *Drugs*, **2015**, *75*, 253-270. (e) Gordeev M. F. and Yuan Z. Y., *J. Med. Chem.*, **2014**, *57*, 4487-4497. (f) Balasubramanian V., Solapure S., Iyer H., Ghosh A., Sharma S., Kaur P., Deepthi R., Subbulakshmi V., Ramya V., Ramachandran V., Balganes M., Wright L., Melnick D., Butler S. L. y Sambandamurthy V. K., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2014**, *58*, 495-502. (g) Shaw K.J, Barbachyn M.R., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **2011**, *1241*, 48-70.
8. Suárez-Castillo O. R., Meléndez-Rodríguez M., Castelan-Duarte L. E., Zúñiga-Estrada E. A., Cruz-Borbolla J., Morales-Ríos M. S. y Joseph-Nathan P., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2011**, *22*, 2085-2098.

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

CONTENIDO

Síntesis y caracterización de compuestos de iridio con ligantes carbeno <i>N</i> - heterocíclicos	1003
Complejos de Iridio con Ligantes Trípede	1008
Estudio de la reactividad de ligantes donadores que contienen Se y N con derivados de cúmulos trinucleares de rutenio-difosfinas.	1013
<i>Bis</i> -oxazolinas quirales derivadas de aminoácidos como posibles ligantes en la formación de complejos de iridio (III).....	1017
Complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio con ligantes imino	1021
Estudio teórico y experimental de reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio y osmio con ligantes derivados furanos y tiofenos.....	1024
Reactividad de carbenos de Fischer α,β -insaturados en diferentes cicloadiciones	1029



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Síntesis y caracterización de compuestos de iridio con ligantes carbeno *N*- heterocíclicosJoseline Ixzel Yreta Rivera, María Guillermina Rivera Martínez¹

¹ Laboratorio de Química Inorgánica de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo Cuatro. Km. 2.5 Carretera Cuautitlán-Teoloyucan San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP. 54714. ¹grm@unam.mx

Se obtuvieron dos nuevos compuestos organometálicos iónicos de iridio con un ligante carbeno *N*-heterocíclico, uno de ellos fluorado [(COD)(PPh₃)(C₁₄N₂H₁₃F₅)Ir]SO₃CF₃ (**1**), y el otro no fluorado [(COD)(PPh₃)(C₁₄N₂H₁₈)Ir]SO₃CF₃ (**2**) (COD=1, 5-ciclooctadieno), mediante una reacción de metalación del ligante con plata, seguida de una transmetalación con iridio, para finalmente una solvatación y posterior sustitución con trifenilfosfina. Ambos compuestos fueron purificados mediante cromatografía en columna, y posteriormente caracterizados mediante pruebas de solubilidad, medición del punto de fusión, análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H y ³¹P.

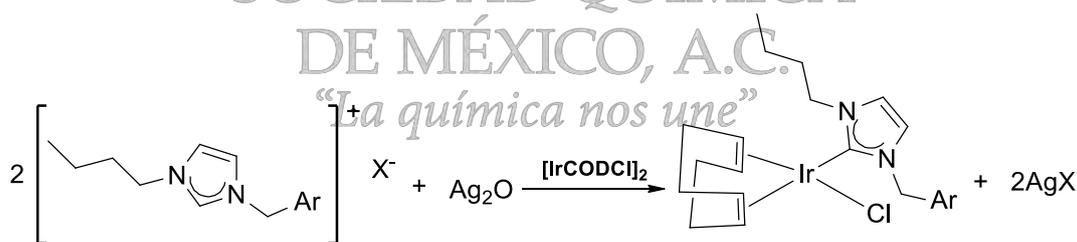
Introducción

El objetivo del presente trabajo consistió en obtener y caracterizar completamente dos compuestos organometálicos de iridio con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos, uno con sustituyente fluorado y otro no fluorado, a partir de ligantes previamente obtenidos por el grupo de laboratorio. El propósito de dichos compuestos es su posible aplicación catalítica, dentro del proyecto “Reconocimiento molecular en catálisis”, realizada por el grupo de trabajo.

En estudios previos dentro del grupo de investigación se ha reportado la síntesis de compuestos organometálicos iónicos, los cuales han sido probados como catalizadores en reacciones de hidrosililación homogénea. Se ha optado por este tipo de compuestos debido a que presentan mayor actividad catalítica que los compuestos de tipo neutro [1].

Metodología

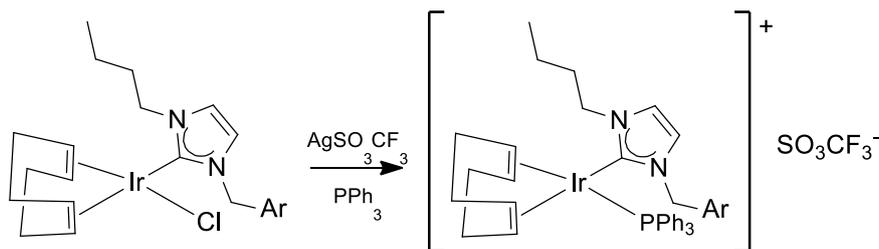
La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, con base en la síntesis de compuestos organometálicos de rodio reportada anteriormente [2]. La primera etapa consiste en una reacción de metalación, seguida de una transmetalación (ecuación 1):



Donde COD=1,5-ciclooctadieno, X=Cl si Ar = C₆H₅, X=Br si Ar=C₆F₅

En esta etapa de la síntesis, se colocaron en un matraz cantidades estequiométricas de los reactivos, partiendo de 0.3g (0.1788 mmol) de [Ir COD Cl]₂, usando como disolvente diclorometano y manteniendo agitación constante. Esta reacción es sensible a la luz, por lo que el matraz se cubrió totalmente con papel carbón. El tiempo de reacción para el ligante no fluorado fue de 1:30h, mientras que para el ligante fluorado, 1:10h; ambas reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina (eluyente: *n*-hexano-acetona, 2:1). La purificación de los productos se realizó mediante cromatografía en columna (eluyente: *n*-hexano-acetona, 2:1).

La segunda etapa comprende la solvatación del compuesto seguida de una sustitución con trifenilfosfina en exceso como agente coordinante (ecuación 2).



Donde COD=1,5-ciclooctadieno, Ar = C₆H₅ (**1**), Ar=C₆F₅ (**2**)

Ésta se llevó a cabo bajo atmósfera de N₂, se utilizó la técnica Schlenk con una línea doble vacío/ nitrógeno, usando como disolvente diclorometano seco [3] con agitación constante, las reacciones se siguieron por cromatografía en capa fina (eluyente: *n*-hexano-acetona, 2:1). Para el compuesto con el ligante no fluorado se mezcló 0.4542 mmol del compuesto de iridio con 0.4550mmol de AgSO₃CF₃ y el disolvente (10mL), posteriormente se añadieron 0.5466 mmol de PPh₃. El tiempo de reacción fue de 20 min, para obtener [(COD)(PPh₃)(C₁₄N₂H₁₈)Ir]SO₃CF₃ (**1**). Para el compuesto con el ligante fluorado, el procedimiento fue análogo, 0.3191 mmol del compuesto de iridio, 0.2961 mmol de AgSO₃CF₃ y 0.3546 mmol de PPh₃. El tiempo de reacción fue de 17min, para obtener [(COD)(PPh₃)(C₁₄N₂H₁₃F₅)Ir]SO₃CF₃ (**2**).

Se realizaron pruebas de solubilidad para purificar a ambos compuestos (**1** y **2**) mediante lavados sucesivos con tolueno para (**1**) y con una mezcla de *n*-hexano-tolueno (1:10) para el compuesto (**2**), con el objetivo de eliminar impurezas de óxido de trifenilfosfina, anteriormente detectado en este tipo de reacciones dentro del proyecto.

La caracterización de ambos compuestos se realizó mediante el punto de fusión, resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ³¹P, (además de ¹³C sólo para el compuesto 1), análisis elemental y espectrometría de masas.

Resultados y discusión

Pruebas de solubilidad. Debido a que ambos compuestos son de carácter iónico, son solubles o parcialmente solubles en disolventes polares y poco solubles o insolubles en disolventes no polares. Sin embargo, no son solubles en agua; el compuesto no fluorado (**1**) se disuelve completamente en acetona, diclorometano, cloroformo, metanol, tetrahidrofurano, acetonitrilo y dimetilsulfóxido; parcialmente en isopropanol y butanol; es insoluble en *n*-hexano, acetato de etilo y tolueno. Mientras que el compuesto con el ligante fluorado (**2**) es totalmente soluble en acetona, diclorometano, cloroformo, metanol, acetato de etilo, tetrahidrofurano y acetonitrilo; parcialmente soluble en isopropanol, butanol y dimetilsulfóxido; y muy poco soluble en *n*-hexano y tolueno.

Punto de fusión y porcentaje de rendimiento. La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de los compuestos obtenidos.

Tabla 1 Propiedades físicas de los compuestos obtenidos

Compuesto	1	2
Aspecto físico	Sólido cristalino color rojo	Polvo fino color rojo
Punto de fusión (°C)	148.0-152.1	164.5-168.6
Rendimiento %	14.82	41.80

Análisis elemental. La determinación analítica se llevó a cabo por triplicado en un Analizador Perkin Elmer PE2400 que da información del contenido porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Los resultados generados se representan como porcentaje en peso. La Tabla 2 muestra estos resultados.

Tabla 2 Resultados de análisis elemental.

Compuesto	%C	%H	%N	%S	Porcentaje
1	51.350	4.553	3.443	3.310	Experimental
	53.346	4.914	3.023	3.462	Teórico
2	47.180	3.680	3.160	3.167	Experimental
	48.470	3.969	2.756	3.156	Teórico

Espectrometría de masas. Ambos compuestos se analizaron mediante la técnica FAB⁺. El pico correspondiente al ion molecular para el compuesto (1) se encuentra en $m/z=777$, al hacer una ampliación de este rango se verificó que corresponde con la distribución isotópica teórica del ion [4]. Para el compuesto 2, el ion molecular se ubica en $m/z=867$, de forma análoga se comprobó que corresponde a la distribución isotópica esperada [4].

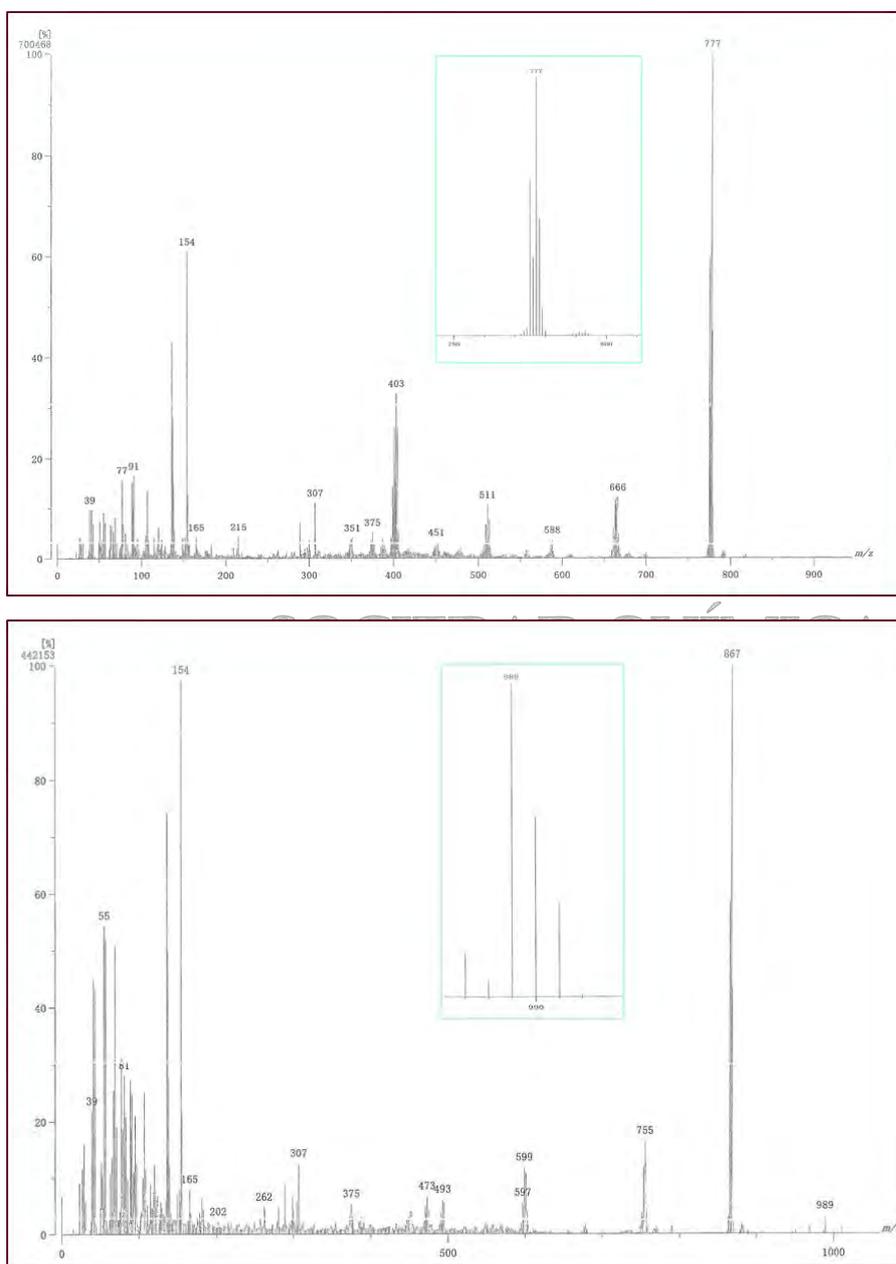


Figura 1. Espectros de masas de los compuestos 1 (a) y 2 (b).

Resonancia magnética nuclear de 1H . Se obtuvieron los espectros de RMN de 1H en cloroformo deuterado. Para ambos compuestos se identificaron las señales correspondientes a los hidrógenos de la molécula. A continuación se muestran los espectros obtenidos.

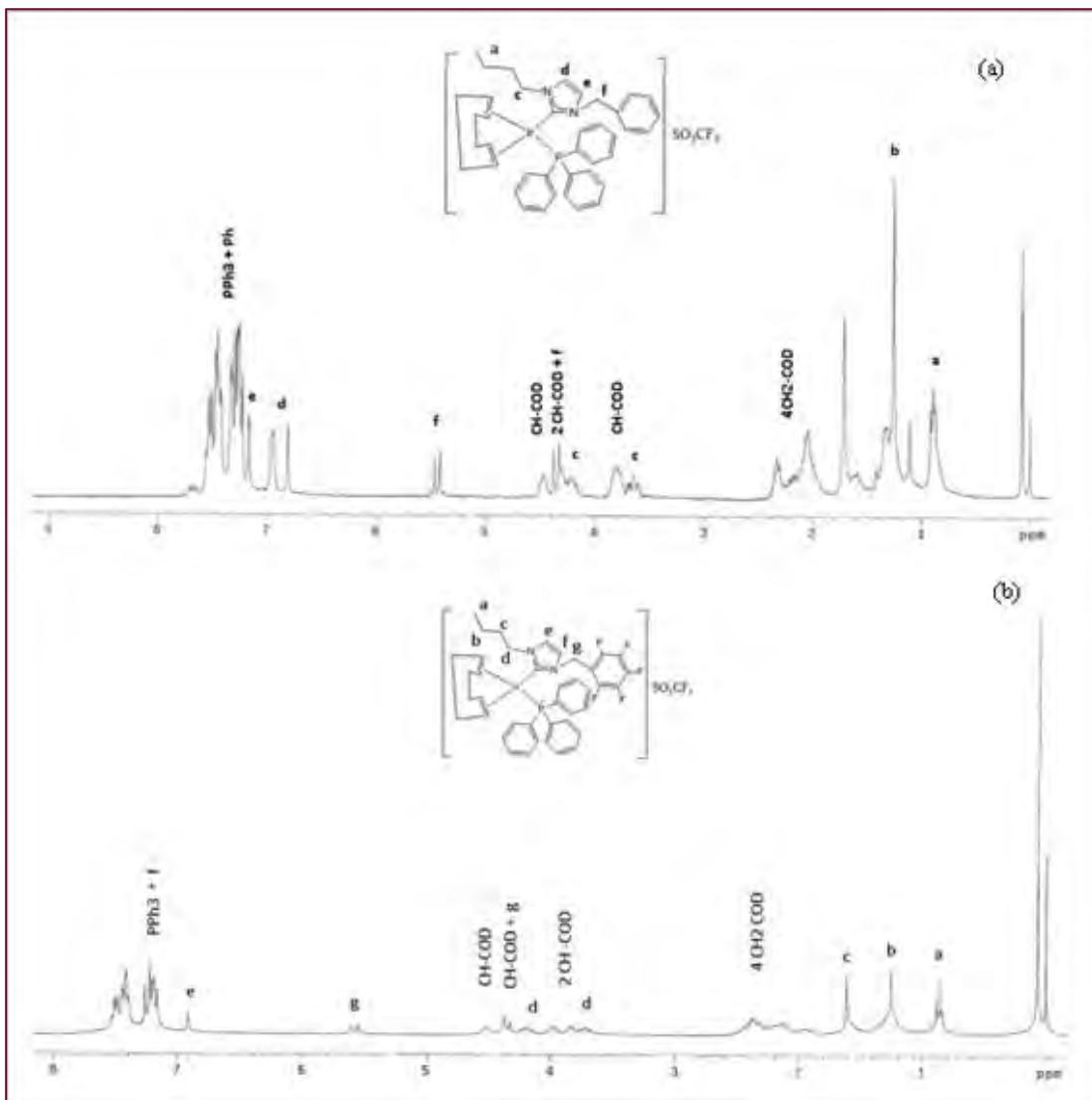


Figura 2. Espectros de RMN- 1H a 300MHz de los compuestos 1 (a) y 2 (b).

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P . En compuestos análogos anteriormente obtenidos dentro del grupo, se observa la presencia del óxido de trifenilfosfina como impureza dentro de los productos de reacción. En los espectros de ambos compuestos se observa una sola señal correspondiente a la trifenilfosfina coordinada al metal, por lo cual se asume que no se encontraron impurezas debidas al óxido de trifenilfosfina en la muestra. Para el compuesto **1**, se observa una señal en 14.76 ppm. Para el compuesto **2**, la señal se encuentra en 19.19 ppm.

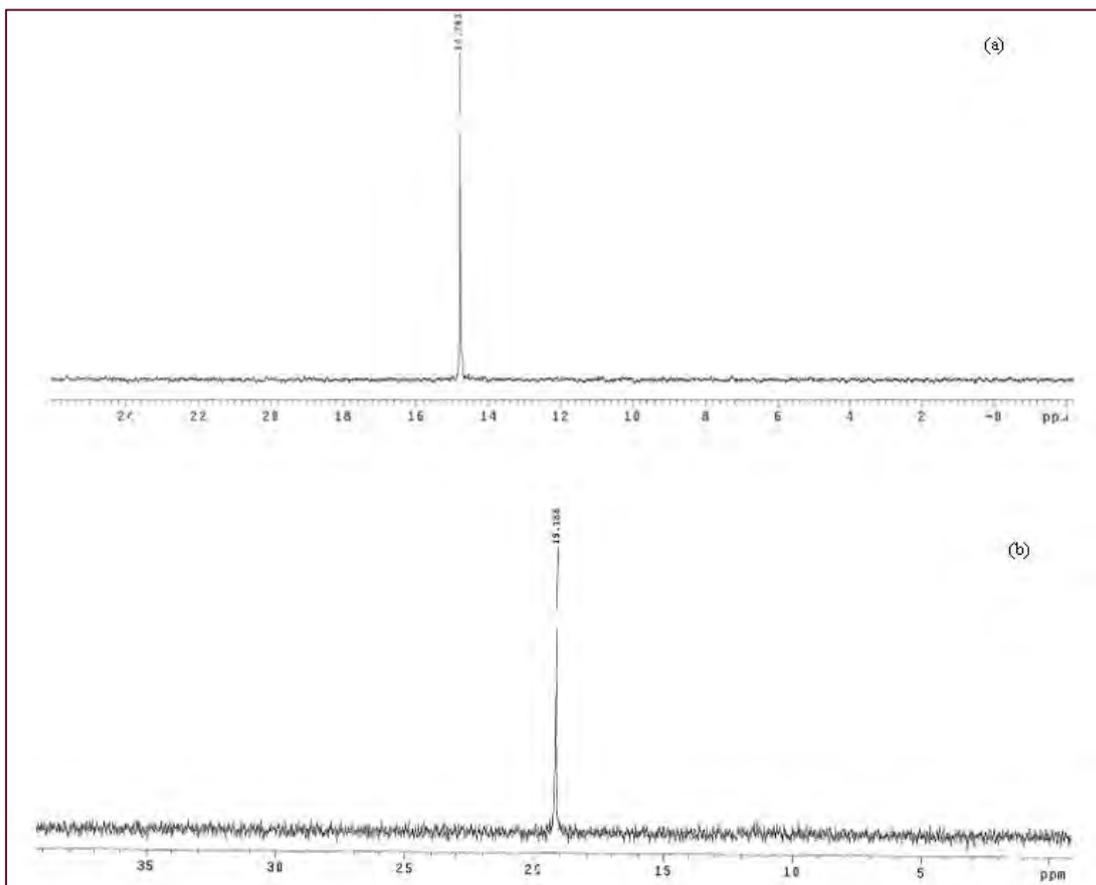


Figura 3. Espectros de RMN- ^{31}P a 300MHz de los compuestos 1 (a) y 2 (b).

Conclusiones

Se obtuvieron dos compuestos organometálicos iónicos de iridio con un ligante carbeno *N*-heterocíclico fluorado y no fluorado mediante una síntesis en dos etapas: la primera es una metalación seguida de una transmetalación, y la segunda una solvatación seguida de una sustitución. Ambos compuestos, **1** y **2**, fueron totalmente caracterizados mediante distintas técnicas analíticas, con lo cual se comprobó que se obtuvieron los productos esperados.

Bibliografía

- [1] G. Rivera, R.H. Crabtree, *J. of Mol. Cat. A*. 222 (2004) 59-73.
- [2] H. Barraeta. Reporte de Servicio Social. *Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos*. Clave 2014-12/41-2230. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. México.
- [3] C. Reichardt, T. Welton. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4° Ed. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. 2011. 3, 7, 17-19, 96-98.
- [4] Scientific Instrument Services, Inc. (2018) Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter. Recuperado el 26 de agosto de 2018 de <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>

Complejos de Iridio con Ligantes Trípode

Christopher Emmanuel Rivas López,¹ José Carlos Alvarado Monzón,¹ Gerardo González García,¹
Crispín Cristóbal,^{1*} Jorge A. López.^{1*}

¹Departamento de Química, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, CP 36050. Guanajuato, Gto, México.

christophermimil@hotmail.com

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la reactividad de complejos de Ir(I) hacia ligantes trípode N,N,O-donadores $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{-Py})\text{C}(\text{NAr}')\text{CH}_3$, (Ar = Py, Ar' = Dipp, **L₂H**; Mes **L₃H**) y ligantes O,N,O-donadores $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{-Py})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, (Py = piridina) **L₄** y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{-Qn})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, (Qn = quinolina) **L₅**. Las reacciones de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$, con los ligantes **L₂H** y **L₃H** en presencia de una base conducen a la formación de complejos de iridio (I) de la forma $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$ y $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$ respectivamente, con los ligantes coordinados de manera bidentada $\kappa^2\text{-N,O}$. Las reacciones con los ligantes neutros **L₄** y **L₅** conducen a las especies de iridio (III) $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L}_4)(\text{cod})]$ y $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L}_5)(\text{cod})]$, que son productos de una formal reducción de sus ligantes correspondientes.

Introducción

Los ligantes multidentados con geometría aproximada C_3 han tenido una gran importancia en el desarrollo del diseño de ligantes y por lo tanto en sus aplicaciones en la química, lo que ha dado lugar a una amplia variedad de ellos.¹ Dada su naturaleza multidentada, se han utilizado principalmente para la generación de más de un enlace entre los ligantes y el centro metálico, así se encuentran especies que coordina de manera bidentada, tridentada o tetradentada. De estos compuestos, destacan los ligantes trispirazolilboratos (Tp), a los cuales se les pueden variar los efectos estéricos y electrónicos, particularmente en las posiciones 3 y 5 del pirazol.² Hace algunos años, nuestro grupo de trabajo inició con el desarrollo de nuevos ligantes conteniendo átomos donadores de diferente basicidad, en el sentido de la propiedad de dureza-blandura de Pearson. Como continuación de ellos, en esta investigación se muestran resultados de la síntesis de nuevos ligantes trípode, que contienen al fragmento AcNac, derivados de los AcAc que se muestran en la Figura 1, además de un tercer átomo donador contenido en un nuevo grupo que ha sustituido al protón metínico. En el trabajo de Hillaireta, se incluye precisamente la sustitución de protón imínico para obtener ligantes β -diiminas con un grupo metilpiridina, y se observó que sus complejos de hierro, cobalto y cromo, presentaron gran actividad catalítica en la oligomerización o polimerización de etileno y α -olefinas.³ De esta manera se pretende continuar con el estudio de los sistemas AcNac y SacNac,⁴ para sus posibles aplicaciones en catálisis y en sistemas con propiedades farmacológicas.

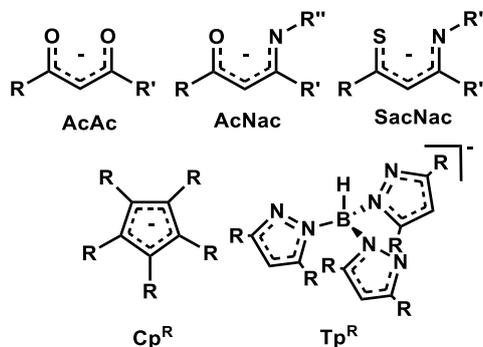
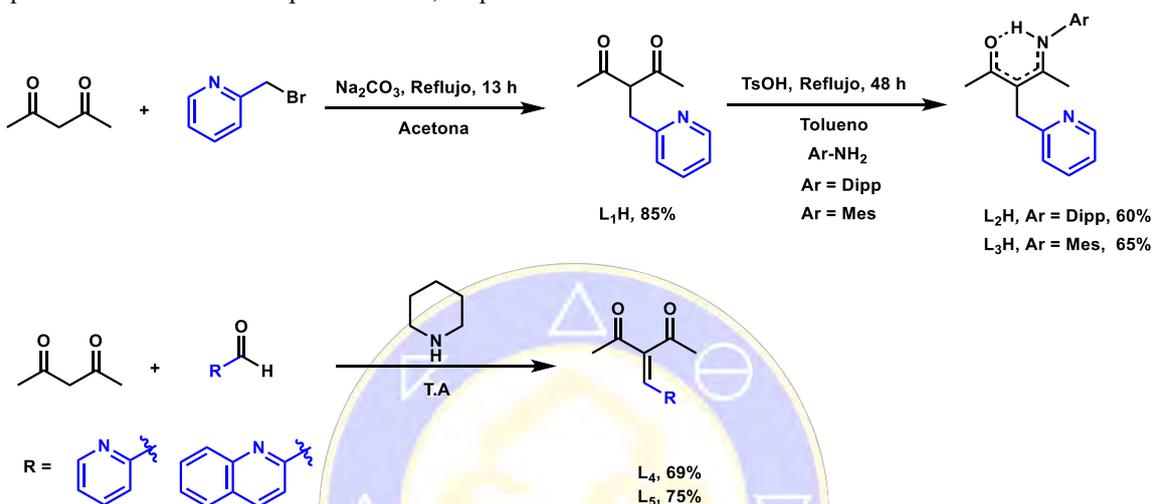


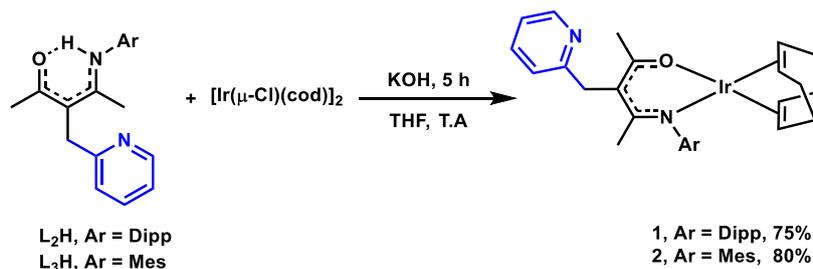
Figura 1. Semejanza de ligantes Acac y análogos con Cp^R y Tp^R .

Discusión de resultados

El ligante trípode O,N,O-donador $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{-Py})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, **L₁H**, se preparó mediante una síntesis descrita recientemente por Xiang Zhang.⁵ La reacción de condensación de **L₁H** con un equivalente de 2,4,6-trimetilanilina o de 2,6-diisopropilanilina, conduce a la formación de los ligantes trípode N,N,O-donadores de tipo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{-Py})\text{C}(\text{NAr}')\text{CH}_3$ (donde $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-(Me)}_3\text{C}_6\text{H}_2$; **L₂H** y 2,6-diisopropil- C_6H_3 ; **L₃H**). Por su parte los ligantes **L₄** y **L₅** se prepararon mediante la reacción de condensación de Knoevenagel entre la acetilacetona y un equivalente del correspondiente aldehído; 2-piridincarboxialdehído y 2-quinolincarboxialdehído respectivamente, Esquema 1.



El tratamiento de los ligantes **L₂H** y **L₃H** con medio equivalente del compuesto de iridio, $[\text{Ir}(\square\text{-Cl})(\text{cod})_2]$, en presencia de KOH como base a temperatura ambiente, conduce con buenos rendimientos a la formación de los complejos **1** y **2**, respectivamente, Esquema 2. Estos compuestos se obtuvieron como sólidos microcristalinos de color amarillo, solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes y estables al medio ambiente. Las estructuras de los complejos **1** y **2** se pudieron establecer en base a los datos espectroscópicos y analíticos. En el espectro de IR (pastilla de KBr), se observan absorciones entre 3000 y 2950 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias de vibración de alargamiento de los enlaces C-H de los metilos y del cod. Mientras que las bandas de mayor intensidad se hallan a 1552 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} para **1**, a 1582 cm^{-1} y 1445 cm^{-1} para **2**, propias de las frecuencias de vibración de alargamiento $\square(\text{CN})$ y $\square(\text{CO})$, respectivamente. En el espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) del complejo $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$ **1** (ver Figura 2), se observa un par de dobletes a campo alto: 0.95 ppm (d, 6 H), 1.37 ppm (d, 6 H) y un heptuplete a 3.27 ppm (h, 2 H), propias de los protones del grupo isopropilo; mientras que los metilos del fragmento AcNac se observan a 1.65 ppm (s, 3 H) y 2.20 ppm (s, 3 H). Señales múltiples se hallan a 1.60 ppm (m, 4 H) y 2.12 ppm (m, 4 H) para los protones metilenos del ligante cod, mientras que los metinos están a campo más bajo 2.54 ppm (m, 2 H) y 4.12 ppm (m, 2 H). Finalmente, los protones del fragmento metilpiridina se encuentran desplazados en 4.00 ppm (s, 2 H, CH_2) y 8.52 ppm (d, 1 H, CH_{Ar}), 7.57 ppm (t, 1H, CH_{Ar}) 7.18 ppm (d, 1 H, CH_{Ar}) 7.08 ppm (m, 1 H, CH_{Ar}). El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, CDCl_3) se observan todas las señales de los carbonos. Hay que señalar de manera especial las señales de los carbonos cuaternarios que se encuentran a 104.29, 161.66, 165.78 y 176.71 ppm, correspondientes a los carbonos CCH_2Py , $\text{C}_q\text{-Py}$, CN y CO, respectivamente. Es preciso destacar que la forma de coordinación bidentada que se propone es a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno del fragmento AcNac, de modo que la piridina no forma un enlace con el centro metálico, ya que esto conduciría a protones diastereotópicos para el grupo CH_2 de la metilpiridina. Estas mismas características espectroscópicas se observan para el compuesto **2**, los cuales presentan desplazamientos similares en RMN.



Esquema 2. Síntesis de complejos **1** [Ir(L₂)(cod)] y **2** [Ir(L₃)(cod)].

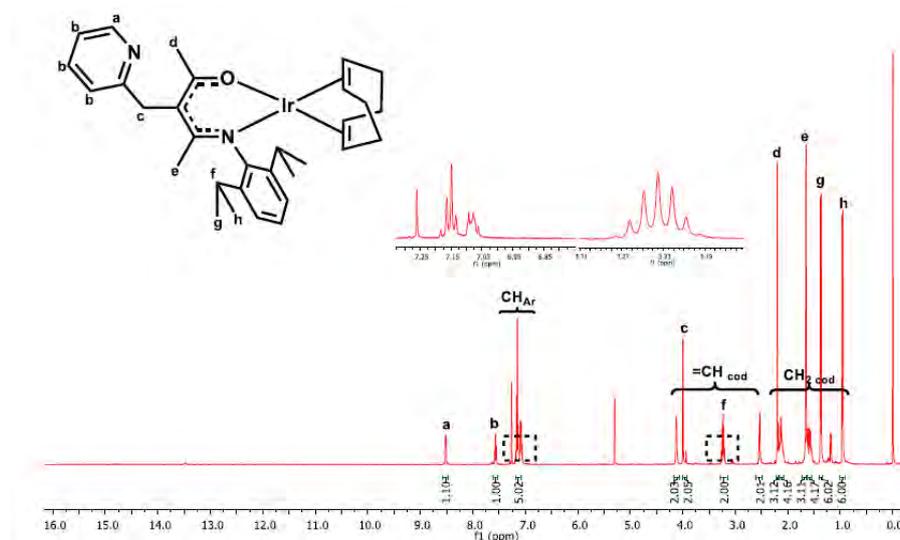


Figura 2. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) del complejo **1**, [Ir(L₂)(cod)].

Por su parte, las reacciones del dimero [Ir(□-Cl)(cod)]₂ con dos equivalentes de cada ligante L₄ o L₅ forman los compuestos **3** y **4**. Ambos son sólidos de color beige insolubles en disolventes poco polares como el éter etílico, además de que son estables al aire.

El análisis de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) del complejo **3**, muestra patrones de desdoblamiento y de desplazamiento muy interesantes, ya que todos los núcleos de los protones del ciclooctadieno tienen ambientes magnéticos diferentes, lo que se traduce en una señal para cada uno de ellos (Figura 3). Por su parte, los metilos del fragmento AcAc también resuenan a diferente desplazamiento: a 2.35 ppm (s, 3 H) y 2.20 ppm (s, 3 H), mientras que el singulete a δ = 5.15 ppm (s, 1 H) es propio del metino en el fragmento CH-Py. Estas propiedades junto con aquellas observadas en RMN de ¹³C {¹H} para los grupos carbonilos, que también presentan desplazamientos diferentes (δ = 192.5 ppm, 186.5 ppm (CO)), ponen en evidencia una distorsión de la simetría del complejo. Junto a esto, lo que verdaderamente ha llamado la atención, es el desplazamiento del carbono metínico del fragmento CH-Py a campo mucho más alto (δ = 24.1 ppm) en relación con el ligante libre L₄ (δ = 136.3 ppm), esto pone de manifiesto una interacción directa de este átomo con el centro metálico. Todo este patrón de señales correspondiente al compuesto **3**, es comparable en el compuesto **4** (δ = 25.9 ppm para el carbono CH-Qn en **4**, mientras que para el ligante libre L₅ es de 136.4 ppm).

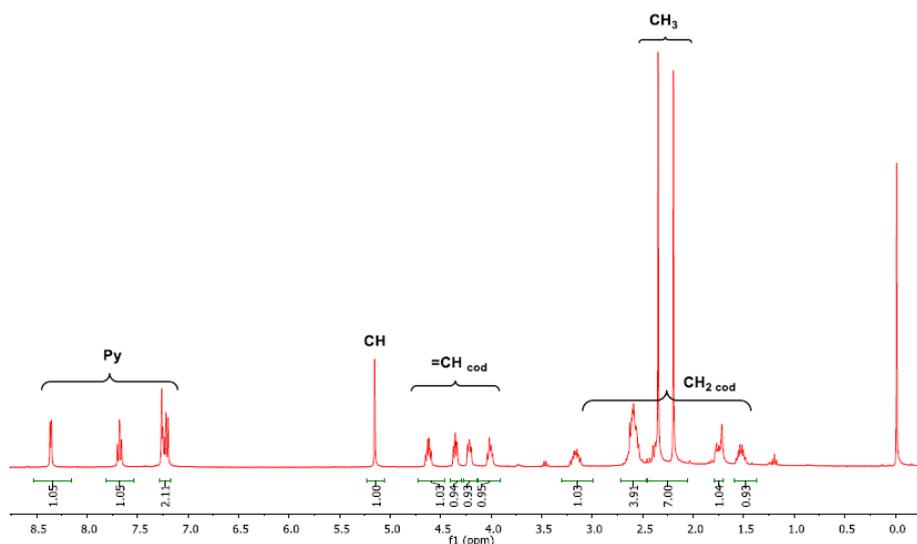


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) del complejo **3**, $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_4)(\text{cod})]$.

Esta interacción de tipo covalente fue corroborada mediante difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3**, ya que se consiguieron cristales adecuados para su estudio. El diagrama ORTEP del compuesto **3** que se muestra en la Figura 4, pone de manifiesto la coordinación tridentada κ^3 del ligante, a través de los átomos de O, C, y N, dando lugar a la formación de un compuesto biciclo metalado. El iridio adopta una geometría octaédrica distorsionada con el ligante cod y un átomo de cloro completando la esfera de coordinación, pasando de un estado de oxidación de I a III, a través de una formal adición oxidante del ligante.

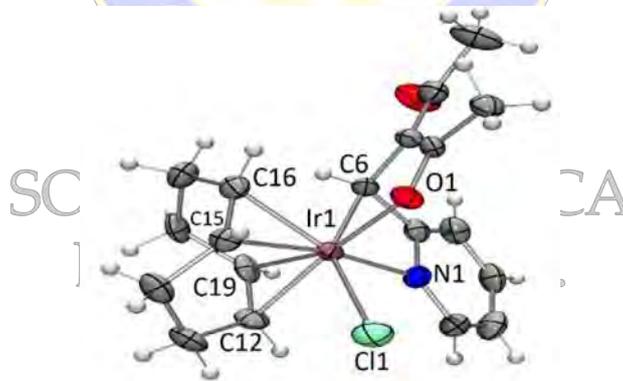


Figura 4. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del complejo **3**,

$[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_5)(\text{cod})]$. Longitudes de enlace (Å): Ir(1)-C(6) 2.128(5), Ir(1)-N(1) 2.059(4), Ir(1)-O(1) 2.066(3), Ir(1)-C(12) 2.158(5), Ir(1)-C(16) 2.171(5).

Las longitudes de enlace están de acuerdo con las reportadas en la bibliografía.⁶ Por otro lado la formación del nuevo un enlace C—Ir implica un cambio en la hibridación del carbono, ya que el ángulo de enlace C(7)-C(6)-C(5) es de 113.62° lo que corresponde a un carbono con hibridación propia de un $\text{C}(\text{sp}^3)$, mientras que ese mismo carbono presenta una hibridación $\text{C}(\text{sp}^2)$ en el ligante L_4 sin coordinar (ángulo = 127.5° , determinado por estudios de difracción de rayos X de monocristal).

Materiales y métodos

Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra fue analizada en forma de pastilla con KBr de pureza \geq

99%, grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc, la recolección del espectro FTIR fue a 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y bidimensionales se registraron en un equipo Bruker de 500 MHz en CDCl_3 como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las asignaciones de las señales se confirmaron mediante espectroscopia de RMN de dos dimensiones COSY, HSQC, HMBC y NOESY. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s = singulete; d = doblete; t = triplete; h = heptuplete; m = multiplete. Los estudios de difracción de rayos X de los compuestos se realizaron en un equipo Monocristal SuperNova A (Dual) con Cryostream, con una fuente de molibdeno (Mova). La síntesis de los compuestos se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk. Los disolventes fueron purificados mediante destilación usando métodos estándar, en condiciones anhídridas y previamente desoxigenados. Los precursores de $[\text{Ir}(\square\text{-Cl})(\text{cod})_2]$, se prepararon de acuerdo con las técnicas reportadas en la bibliografía.⁷

Conclusiones

Los ligantes L_2H y L_3H se desprotonan mediante una base, de esta manera enlazan al iridio de manera monoaniónica y bidentada $\square^2\text{-N,O}$, adaptándose a los requerimientos de geometría del metal y formando los complejos de iridio (I) $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$; **1** y $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$; **2**.

Los ligantes trípede L_4 y L_5 forman especies de iridio(III) y permanecen neutros en los complejos **3** y **4**. Ambos ligantes sufren formalmente una reducción al coordinarse al metal, al mismo tiempo que el carbono metínico experimenta un cambio de hibridación $\text{C}(\text{sp}^2)\rightarrow\text{C}(\text{sp}^3)$, desde luego que esta transformación va acompañada de un cambio en el estado de oxidación del metal.

Agradecimientos

A la Universidad de Guanajuato y CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Bibliografía

1. (a) D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198. (b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601. (c) H.W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969. (d) L. Bourget- Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
2. (a) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943. (b) Trofimenko, S. *Polyhedron* **2004**, *23*, 197.
3. Hillairet, C. and Michaud, G. and Sirol, S, Single site catalyst systems having a scorpion-like structure, *Journal of the European Patent*, **2007**.
4. Daniel Ruiz Plaza, Jose C. Alvarado-Monzon, Gabriel A. Andreu de Riquer, Gerardo Gonzalez-Garcia, Herbert Hopfl, Luis Manuel de León-Rodríguez, and Jorge A. Lopez. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 874.
5. Xiang Zhang, *Asian J. Chem.*, **2012**, *24*, 5.
6. a) Yinghuai Z.; Yan C. K, *J. Organometallic. Chem.* **2007**, *692*, 4244. b) Bonnaire R.; Manoli J. M.; Goasdoue N, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2691.
7. a) Yang, D.; Long, Y.; Zhang, J.; Zeng, H.; Wang, S.; Li, C. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3477. b) Herde, J. L., Lambert, J. C. & Senoff, C. V., *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18.

Estudio de la reactividad de ligantes donadores que contienen Se y N con derivados de cúmulos trinucleares de rutenio-difosfinas.

Cruz Acosta, Alfonso¹; Zúñiga Villarreal, Noé²; Sánchez Cabrera, Gloria¹; Zuno Cruz, Francisco Javier^{1*}.

¹Area Académica de Química de la UAEH, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca –Tulancingo km 4.5. Colonia Carboneras, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.

²Instituto de Química de la UNAM. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán. C.P. 0451.

ca.alfonso109@gmail.com; fjzuno@uaeh.edu.mx

En este trabajo se describe la síntesis de dímeros metilados derivados de 2,2'-dipiridildiselenuro y su reacción de reducción para la generación de las respectivas sales de sodio: 2-piridilselenolato (**L1**), 4-metil-2-piridilselenolato (**L2**), 5-metil-2-piridilselenolato (**L3**) y 6-metil-2-piridilselenolato (**L4**). Además se presenta la reactividad del 2-piridilselenolato de sodio (**L1**) y del 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (**L5**) con los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(L^*L)]$ $\{L^*L=dpmm$ (**C1**) y $L^*L=dppee$ (**C2**) $\}$ lo que llevó a la formación de compuestos isoméricos de fórmula general $[Ru_3(CO)_7(\mu-SeC_5H_4N)_2(L^*L)]$ ($L^*L=dpmm$ (**1a**, **2a**); $dppee$ (**1b**, **2b**)) y $[Ru_3(\mu_3-CO)(CO)_7(\mu_3-Se)(L^*L)]$ ($L^*L=dpmm$ (**3a**); $dppee$ (**3b**)) respectivamente.

Introducción

La química de cúmulos de metales de transición con moléculas orgánicas heterocíclicas que contienen átomos de nitrógeno y calcógeno (S y Se) ha atraído mucha atención en los últimos años, debido a su importancia en la investigación así como en el campo de la tecnología y a su potencial aplicación en catálisis y como precursores para nuevos materiales en estado sólido [1,2]. Los químicos dedicados a la química de cúmulos de metales de transición han utilizado una gran habilidad e imaginación en la síntesis y la caracterización estructural de moléculas nuevas y complejas. La síntesis de moléculas con arquitecturas poliédricas ha producido considerables avances en el desarrollo de métodos sintéticos nuevos y eficientes, abriendo nuevas áreas para la investigación de la reactividad y aplicaciones de diversos tipos de cúmulos metálicos [3].

Complejos metálicos con ligantes que contienen átomos donadores de selenio y nitrógeno no han sido estudiados extensamente, aunque son interesantes, ya que pueden proporcionar información sobre el comportamiento competitivo de coordinación entre las bases de Lewis duras y blandas, el nitrógeno y el selenio, hacia el mismo centro metálico [4]. Por otro lado, cúmulos metálicos carbonílicos de metales de transición que contienen ligantes puente con calcogenuros (S, Se o Te) son química y estructural importantes, ya que se pueden considerar como modelos moleculares discretos de sólidos inorgánicos. La presencia de ligantes calcogenuro a menudo genera nuevas geometrías y modos coordinación en sus complejos [5].

Metodología

Síntesis de los dímeros D1-D4

Se llevó a cabo la síntesis de los dímeros 2,2'-dipiridildiselenuro (**D1**), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**D2**), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**D3**) y 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**D4**) mediante la metodología reportada por Bhasin y colaboradores [6] (figura 1) a partir de la adición in situ de las 2-bromopiridinas correspondientes al Na_2Se_2 generado a su vez de la reacción de selenio gris en presencia de $N_2H_4 \cdot H_2O$, NaOH y DMF como disolvente.

Síntesis de los ligantes L1-L4

La reducción de los 2,2'-dipiridildiselenuro sustituidos (**D1-D4**), se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito en la literatura [6] (figura 1), utilizando para ello $N_2H_4 \cdot H_2O$ en presencia de NaOH y C_6H_6 como disolvente.

Síntesis de los compuestos 1a, 1b, 2a y 2b.

La reacción de $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppm)]$ (**C1**) o $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2dppee)]$ (**C2**) con piridilselenolato de sodio **L1** se llevó a cabo en THF a 30°C y agitación durante 1.5 h. De la mezcla de reacción fue posible identificar a los cúmulos **1a, 1b, 2a y 2b** (figura 2).

Síntesis de los compuestos 3a y 3b.

La reacción de los cúmulos trinucleares **C1** o **C2** con 4,5-bis (seleniodifenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (**L5**) se llevó a cabo en THF a temperatura ambiente y agitación durante 1h (figura 2). De la mezcla de reacción fue posible aislar a los compuestos **3a y 3b** como productos mayoritarios.

Todos los compuestos sintetizados han sido caracterizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales como RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{31}P\{^1H\}$ y $^{77}Se\{^1H\}$, Infrarrojo (IR) y Difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **D2 y 3b** (figuras 1 y 2).

Discusión de resultados

Selenio elemental suspendido en DMF reacciona con $N_2H_4 \cdot H_2O$ en presencia de NaOH a temperatura ambiente para dar el diselenuro de sodio, el cual reacciona *in situ* con las diversas 2-bromopiridinas para dar los compuestos **D1-D4**. Estos compuestos contienen dos fragmentos piridilselenuro unidos mediante un enlace Se-Se. Por otro, lado se llevó a cabo la reducción de los dímeros **D1-D4** empleando N_2H_4 como agente reductor en presencia de NaOH (en exceso) y C_6H_6 como disolvente aprótico para dar los correspondientes piridin-2-selenolatos de sodio correspondientes **L1-L4**.

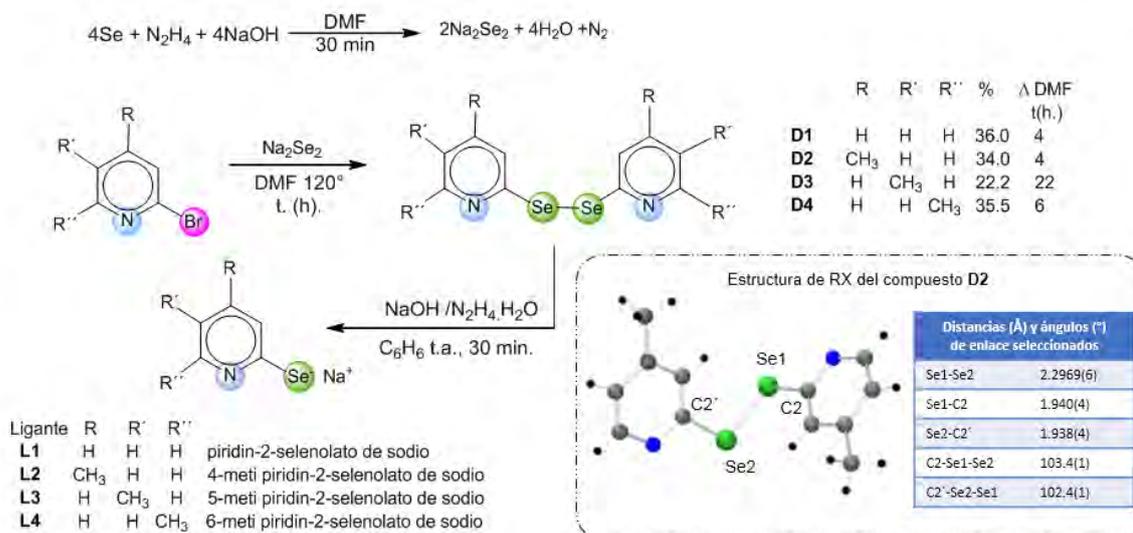


Figura 1. Síntesis de los dímeros metilados derivados de 2,2'-dipiridildiselenuro (**D1-D4**) y sus sales de sodio 2-piridilselenolato (**L1**) 4-metil-2-piridilselenolato (**L2**), 5-metil-2-piridilselenolato (**L3**) y 6-metil-2-piridilselenolato (**L4**)

De la reacción de **C1** y **C2** frente a **L1** se observa la formación de los compuestos isoméricos **1a, 2a, 1b y 2b**, en los cuales se propone que los ligandos dppm o dppee se encuentren coordinados de manera puente a dos átomos de rutenio a través de los dos átomos de fósforo, también se observa la coordinación de dos fragmentos selenopiridina $\mu-\kappa Se-Sepy$ coordinados a través del átomo de selenio. Para los compuestos **1a** y **1b** los fragmentos $\mu-\kappa Se-Sepy$ se encuentran unidos al mismo enlace Ru-Ru, mientras que para los compuestos **2a y 2b** los fragmentos $\mu-\kappa Se-Sepy$ se encuentran unidos a enlaces Ru-Ru adyacentes. Los

espectros de IR de los compuestos **1a**, **2a** (en mezcla), **1b** y **2b** (en mezcla) presentan bandas de vibración de carbonilos metálicos en posición terminal en un intervalo de 2040-1900 cm^{-1} , de acuerdo a Cotton y colaboradores las bandas de vibración de carbonilos metálicos en posición terminal se encuentran en un intervalo de 2120-1850 cm^{-1} [7].

Por otro lado, de la reacción de **C1** y **C2** frente a **L5** llevó a la formación de los compuestos análogos **3a** y **3b**, en los cuales se propone que los ligandos difosfina dppm o dppee se encuentren coordinados de manera puente a dos átomos de rutenio a través los dos átomos de fósforo, en estos casos se observa la formación de un selenuro puente ($\mu^3\text{-Se}$) el cual se encuentra unido a los 3 átomos de rutenio y proviene de la ruptura de un enlace $\text{P}=\text{Se}$, además se observa la formación de un carbonilo puente ($\mu^3\text{-CO}$) a los tres átomos de rutenio. Los espectros de IR de los compuestos **3a** y **3b** presentan bandas de vibración de carbonilos metálicos en posición terminal y una banda de vibración de carbonilo metálico puente μ^3 en 1684 cm^{-1} para el compuesto **3a** y en 1688 cm^{-1} para el compuesto **3b**, de acuerdo a la literatura las bandas de vibración de carbonilos metálicos μ^3 se encuentran en un intervalo de 1730-1500 cm^{-1} [7].

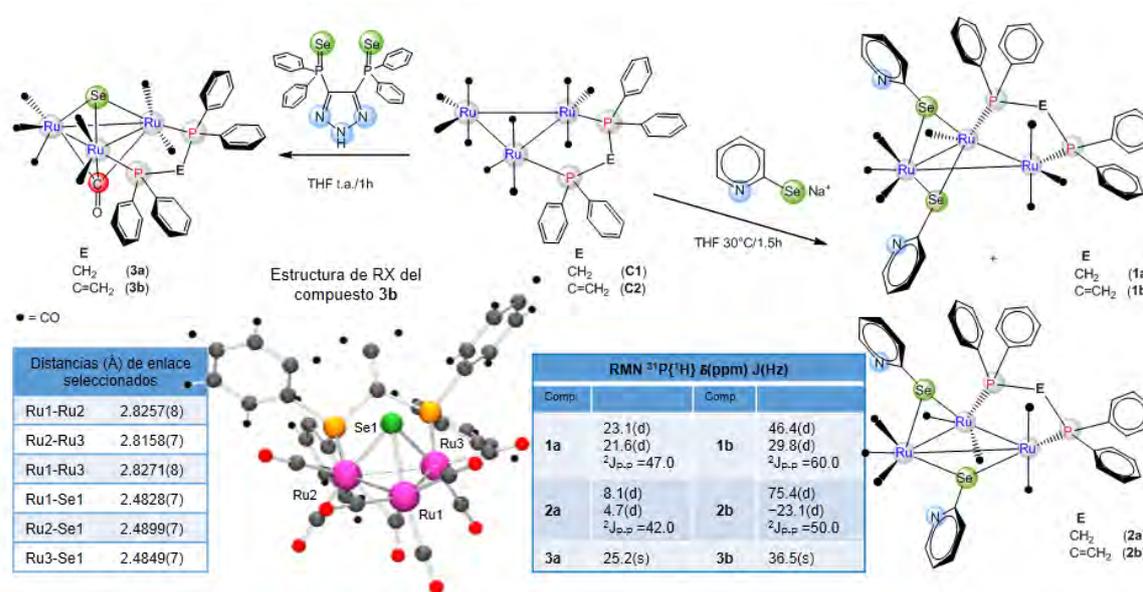


Figura 2. Reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** frente a ligandos donadores de selenio y nitrógeno

Conclusiones

- Se logró la síntesis y reducción de los dímeros 2,2'-dipiridildiselenuro, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro, 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro y 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro para generar los respectivos aniones 2-piridilselenolato (**L1**), 4-metil-2-piridilselenolato (**L2**), 5-metil-2-piridilselenolato (**L3**) y 6-metil-2-piridilselenolato (**L4**).
- La reactividad de 2-piridilselenolato de sodio **L1** con los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]$ ($\text{L}^{\wedge}\text{L}=\text{dppm}(\text{C1}); \text{dppee}(\text{C2})$) en THF a 30°C llevó a la formación de los compuestos isoméricos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\square\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{L})]$ ($\text{L}^{\wedge}\text{L}=\text{dppm}(\text{1a}, \text{2a}); \text{dppee}(\text{1b}, \text{2b})$).
- Por otro lado, la reacción de 4,5-bis(difenilselenofosfino)-1,2,3-triazol (**L5**) con **C1** y **C2** en THF a t.a. produjo los productos análogos $[\text{Ru}_3(\square\text{-CO})(\text{CO})_7(\square\text{-Se})(\text{L}^{\wedge}\text{L})]$ ($\text{L}^{\wedge}\text{L}=\text{dppm}(\text{3a}); \text{dppee}(\text{3b})$) respectivamente.
- La estructura de los compuestos **D2** y **3b** fue confirmada en el estado sólido por difracción de Rayos X de monocristal.

Bibliografía

- [1] Begum, N.; Hyder, M. I.; Hassan, M. R.; Kabir, S. E.; Bennett, D. W.; Haworth, D. T.; Siddiquee, T.

A.; Rokhsana, D.; Sharmin, A.; Rosenberg, E. *Organometallics*, **2008**, 27, 1550.

[2] Baistrocchi, P.; Cauzzi, D.; Lanfranchi, M.; Predieri, G.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T.; *Inorg. Chim. acta*, **1995**, 235, 173.

[3] Braunstein, P.; Rosé, J. Metal Clusters.in Chemistry. Wiley-VCH, **1999**, 2, pp 616.

[4] Kienitz, C. O.; Thone, C.; Jones P. G. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3990-3997.

[5]. Slawin, A. M. Z.; Smith, M. B.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1877–1881.

[6] K.K. Bhasin, K.K., Singh, J. *J. Organomet. Chem*, **2002**,658, 71-76.

[7] Cotton, F. A., Wilkinson, G.; *Química inorgánica avanzada*; Ed. Limusa, Mexico, **1999**, pp 112-115.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Bis-oxazolinas quirales derivadas de aminoácidos como posibles ligantes en la formación de complejos de iridio (III).

Irma Idalia Rangel-Salas*, Georgina Cristina Basulto Padilla, Carlos Francisco Puga Medina, Karina Nava Andrade, Morelia Eunice López-Reyes, Gabriela de Jesús Soltero Reynoso

Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química. Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México. irangel@yahoo.com.mx

Resumen

Una serie de aminoalcoholes, *bis*(hidroximetil)- y *bis*(bromometil)oxalamidas, así como *bis*-oxazolinas derivadas de los aminoácidos fenilalanina, metionina, valina y alanina, fueron sintetizadas con éxito. La ruta de síntesis involucra la reducción de los aminoácidos con NaBH₄ y I₂ en THF, para obtener los aminoalcoholes (**1a-d**), que posteriormente se hacen reaccionar con oxalato de dietilo en tolueno, para obtener *bis*(hidroximetil)oxalamidas (**2a-d**). La reacción posterior con SOBr₂ en tolueno conduce a la formación de *bis*(bromometil)oxalamidas (**3a-d**) y la ciclación con KOH en metanol genera las *bis*-oxazolinas (**4a-d**). Estas *bis*-oxazolinas pueden conducir a las sales de imidazolio correspondientes (**5a-d**), por reacción con clorometil pivalato y AgOTf. Las *bis*-oxazolinas se están estudiando en nuestro grupo de investigación como ligantes bidentados en complejos de iridio (III).

Introducción

Las sales de imidazolio derivadas de aminoácidos naturales son de gran interés actualmente, debido a sus potenciales aplicaciones como líquidos iónicos^[1] y como precursores de complejos carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's).^[2] El uso de *bis*-oxazolinas como precursores de NHC ya ha sido estudiada, en particular, se encuentra reportada la *bis*-oxazolina derivada de valina, su correspondiente sal de imidazolio y la aplicación de estas en complejos de paladio.^[3] Las *bis*-oxazolinas como ligantes bidentados también han sido estudiadas en complejos de rodio (I),^[4] cobre, iridio (I) y paladio.^[5]

En este trabajo se planteó la síntesis de nuevas *bis*-oxazolinas derivadas de aminoácidos polares (metionina) y no polares (alanina), que contienen grupos (como SMe) que pueden coordinarse a algunos metales blandos como iridio. También se desea explorar la conversión de las *bis*-oxazolinas en NHC quirales.

Materiales y métodos

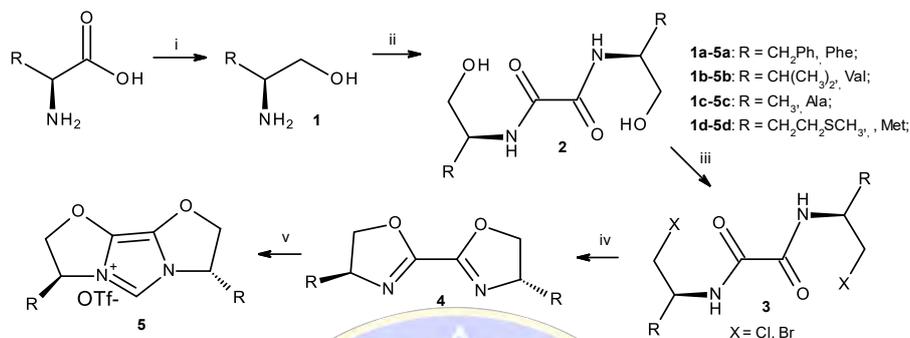
La reducción de los aminoácidos naturales fenilalanina, metionina, valina y alanina fue llevada a cabo utilizando NaBH₄ en exceso (2.4 equiv) y I₂ (1 equiv) en THF, después de la adición a 0°C, la reacción se lleva a cabo por reflujo durante 18 h. El aminoalcohol correspondiente se neutraliza y se extrae con CH₂Cl₂. La reacción de los aminoalcoholes (2 equiv) con oxalato de dietilo (1 equiv) se lleva a cabo en tolueno seco, por reflujo durante 5 h. Las *bis*(hidroximetil)oxalamidas se precipitan con hexano. La obtención de las *bis*(bromometil)oxalamidas (1 equiv) se realiza con ligero exceso de SOBr₂ (2.2 equiv) en tolueno, la reacción se deja 4h a 90°C, se neutraliza con KOH acuoso y se extrae el producto con CH₂Cl₂. Finalmente, se procede a la reacción de las *bis*(bromometil)oxalamidas con KOH en metanol, la cual se lleva a cabo bajo reflujo por 4 h. Lavados del crudo de reacción con agua y extracción con CH₂Cl₂ da lugar a las *bis*-oxazolinas.

La caracterización de los compuestos se realizó mediante espectroscopía IR (Thermo-Scientific Nicolet iS5 equipado con accesorio ATR iD5), RMN de ¹H y ¹³C (Jeol JNM-ECA a 600.17 MHz).

Discusión de resultados

Se obtuvieron los aminoalcoholes derivados de los aminoácidos naturales fenilalanina, valina, alanina y metionina, (**1a-d**) (esquema 1), que fueron caracterizados por RMN de ¹H y ¹³C. Para todos los aminoalcoholes, los hidrógenos del grupo hidroximetilo, vecinos al centro quiral presentan un

comportamiento diastereotópico, presentando un patrón AB típico en la región que va desde $\delta = 3.16$ hasta 3.61 ppm. Para el fenilalaninol y metioninol el otro metileno vecino al centro quiral presenta también un patrón AB, en la región de $\delta = 1.48$ a 2.77 ppm. El hidrógeno del centro quiral es en todos los casos la señal de mayor multiplicidad, presentándose desde $\delta = 2.52$ a 3.10 ppm. En cuanto a los datos de ^{13}C , el metileno unido al grupo $-\text{OH}$ presenta un valor característico desde $\delta = 64.73$ hasta 68.04 ppm, mientras que el carbono unido al $-\text{NH}_2$ varía un poco más desde $\delta = 48.39$ hasta 58.53 ppm.



Esquema 1. Síntesis de aminoalcoholes (**2a-d**), oxalamidas (**3a-d** y **4a-d**), *bis*-oxazolinas (**5a-d**), y derivados NHC (**6a-d**).

En cuanto a las *bis*(hidroximetil)oxalamidas, se han obtenido también para los cuatro derivados, observándose reacciones limpias (R = 66 al 95 %), con la formación de sólidos blancos insolubles en tolueno y hexano, que permite su purificación. Los compuestos (**2a-d**) (esquema 1), fueron caracterizados por RMN de ^1H , donde se observa una señal doble para el NH de la oxalamida, en un rango de desplazamiento $\delta = 8.12$ a 8.36 ppm, los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$, presentan también un comportamiento diastereotópico, con un patrón AB típico en $\delta = 3.29$ hasta 4.84 ppm. El hidrógeno del centro quiral es la señal de mayor multiplicidad, presentándose desde $\delta = 3.77$ hasta 4.66 ppm, mientras que el hidrógeno del grupo $-\text{OH}$ tiene un desplazamiento variable ($\delta = 3.32$ a 4.80 ppm). En cuanto a los datos de RMN de ^{13}C , el carbonilo de la oxalamida resuena a un $\delta = 159.9$ a 160.4 ppm, el metileno unido al grupo $-\text{OH}$ presenta un valor característico desde $\delta = 61.5$ hasta 64.3 ppm, mientras que el carbono quiral, varía un poco más desde $\delta = 47.7$ hasta 57.3 ppm.

Por otro lado en la obtención de *bis*(brometil)oxalamidas, se han tenido rendimientos bajos en ciertos casos (34 al 98%), y se han obtenido sólo los derivados **3a-c**, su conversión se confirmó por IR, en el cual se observó la desaparición de la banda de estiramiento O-H, así como por RMN de ^1H , donde se pueden observar en general, una señal doble para el NH de la oxalamida, presentándose en un rango de $\delta = 7.17$ a 7.30 ppm, los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2\text{Br}$, se presentan como dobles de dobles que van desde $\delta = 3.26$ hasta 3.55 ppm. El hidrógeno del centro quiral es la señal de mayor multiplicidad, presentándose desde $\delta = 2.92$ hasta 4.1 ppm.

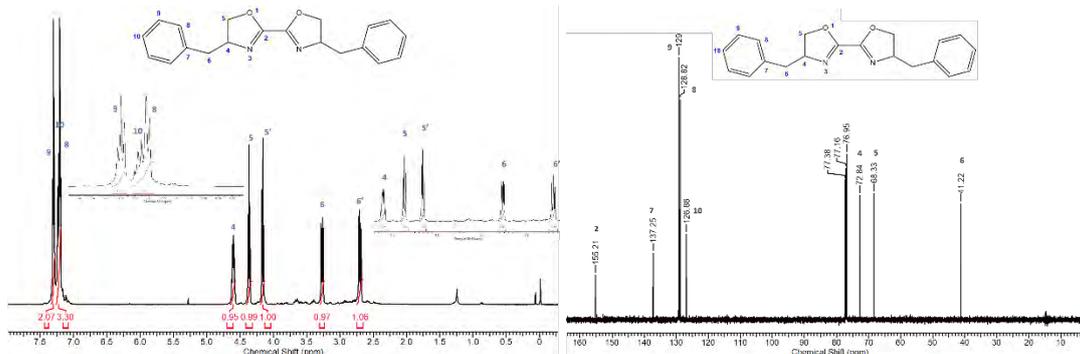
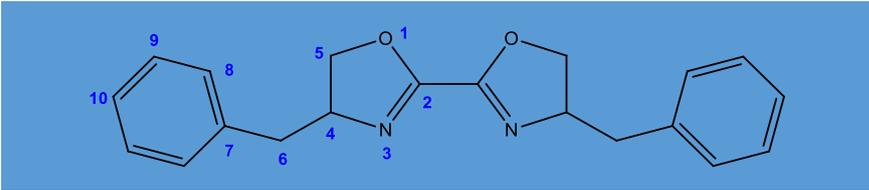


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de la *bis*-oxazolinona derivada de fenilalanina, **4a**.

Por último, se han sintetizado las *bis*-oxazolininas derivadas de fenilalanina (**4a**) y valina (**4b**) con rendimientos del 61 y 79 %, respectivamente. La *bis*-oxazolinina derivada de fenilalanina (**4a**) ha sido caracterizada por RMN de ^1H y ^{13}C (figura 1), los cuales fueron asignados con experimentos en 2D, HMQC, HMBC y HSQC.

En la tabla 1 se resumen los datos espectroscópicos, extraídos de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , como características principales, cabe resaltar los hidrógenos diastereorópicos de los dos metilenos, en el anillo de oxazolinina y en el grupo bencilo, que aparecen como dobles de dobles, mientras que el hidrógeno del carbono estereogénico es la señal con mayor multiplicidad. Por otro lado, en el espectro de carbono ahora es típica la señal de C=N en 155.2 ppm, un desplazamiento a campo más alto con respecto al C=O de las oxalamidas.

Tabla 1. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C de la *bis*-oxazolinina derivada de fenilalanina, **4a**.



Asignación	RMN ^1H (δ en ppm)	RMN ^{13}C (δ en ppm)
2	---	155.21
4	4.60, m, 1H, H4	72.84
5	4.36, t (dd), 1H, H5a; 4.16, t (dd), 1H, H5b	68.33
6	3.27, dd, 1H, H6a; 2.70, dd, 1H, H6b	41.22
7	---	137.25
8	7.20, d, 2H, H8	128.82
9	7.30, t, 2H, H9	129.24
10	7.24, t, 1H, H10	126.86

Las *bis*-oxazolininas (**4a-b**) están actualmente bajo estudio como ligantes bidentados, realizando las reacciones frente al dímico de iridio(III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente por 24 h. Se obtienen sólidos amarillos después de la evaporación del disolvente y de lavados con éter etílico. Los productos serán caracterizados para determinar la forma de coordinación del ligante y la estructura de los complejos obtenidos.

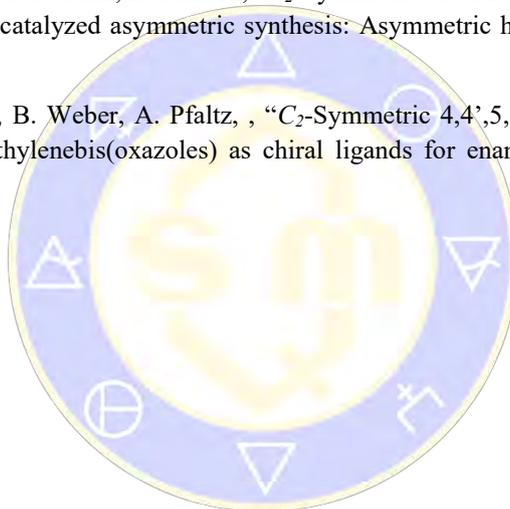
Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron con éxito aminoalcoholes (**1a-d**), *bis*(hidroximetil) (**2a-d**) y *bis*(bromometil)oxalamidas (**3a-c**), así como *bis*-oxazolininas (**4a-b**) derivadas de los aminoácidos fenilalanina, valina, alanina y metionina. Los derivados de alanina y metionina son en particular los que

conducen a menores rendimientos. No ha sido posible obtener la *bis*(brometil)oxalamida derivada de metionina, en la reacción de bromación se tiene evidencia de hidrólisis de la oxalamida y posible bromación del aminoalcohol de partida, sin embargo se deben obtener más pruebas de esto. En cuanto a la formación de complejos de iridio (III) se tienen evidencias de la coordinación, debido a la presencia de señales típicas del fragmento Cp*Ir, sin embargo, es necesario confirmar las estructuras.

Referencias

- [1] X. Chen, X. Li, A. Hu, F. Wang, "Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids," *Tetrahedron Asymmetry*, 19(1), 1–14, 2008.
- [2] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, C. Vincent, "Synthetic routes to *N*-heterocyclic carbene precursors," *Chem. Rev.*, 111, 2705–2733, 2011.
- [3] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, "Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and *N*-heterocyclic carbene ligands" *Chem. Comm.* 2704-2705, 2002.
- [4] G. Helmchen, A. Krotz, K.-T. Ganz, D. Hansen, " C_2 -Symmetric bioxazolines and bithiazolines as new chiral ligands for metal ion catalyzed asymmetric synthesis: Asymmetric hydrosilylation", *Synlett*, 257-259, 1991.
- [5] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, , " C_2 -Symmetric 4,4',5,5'-tetrahydrobi(oxazoles) and 4,4',5,5'-tetrahydro-2,2'-methylenebis(oxazoles) as chiral ligands for enantioselective catalysis", *Helv. Chim. Acta*, 232-240, 1991.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio con ligantes imino

Irma Idalia Rangel-Salas*,¹ Sergio López-Azpeitia,¹ María Fernanda Ibarra-Vázquez,¹ José G. Alvarado-López,² Oracio Serrano,³ Sara A. Cortes-Llamas.¹

¹ Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenieras, Departamento de Química, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, 44430, Guadalajara, Jal. E-mail: irangel@yahoo.com.mx

² Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

³ Departamento de Química, Sede Pueblito de Rocha, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Velada s/n, Pueblito de Rocha, C.P. 36040, Guanajuato, México

Resumen

Se estudiaron las reacciones de los dímeros de rutenio, [(*p*-cim)RuCl₂]₂ (*p*-cim = *p*-cimeno); rodio e iridio, [Cp*MCl₂]₂, (Cp* = pentametilciclopentadienilo, M = Rh, Ir); con iminas derivadas del *o*-metoxibenzaldehído con etanolamina o 2-aminobutanol, en presencia de acetato de sodio; obteniendo complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio. Los complejos han sido caracterizados en estado sólido y en solución, por diversas técnicas analíticas y espectroscópicas como IR, RMN de ¹H, ¹³C y ESI-MS. Se determinaron las estructuras cristalinas de los tres complejos isoelectrónicos con el ligante (κ -*C,N-o*-MeO-C₆H₃-C=N-CH(Et)CH₂OH)]. Por otro lado, la estructura del complejo de rutenio [(*p*-cim)RuCl(κ -*C,N-o*-MeO-C₆H₃-C=N-CH₂CH₂OH)], presenta dos diferentes conformaciones en el arreglo “piano stool” en la misma celda unitaria.

Introducción

En décadas recientes, se han estudiado complejos tipo medio sándwich con los metales isoelectrónicos rutenio(II), rodio(III) e iridio(III), con diversos ligantes nitrogenados [1,2]. Tal es el caso de complejos tipo medio sándwich con iminas derivadas de algunos aminoácidos como ligantes [3], así como quelatos *N,N* y *N,O* coordinados que contienen diversas iminas [4]. Por otro lado, Davies ha observado ciclometalaciones en iminas, aminas y oxazolinas [5]. También se han reportado ciclometalaciones en otros tipos de compuestos [6]. En la actualidad, los complejos que cuentan con ligantes nitrogenados son utilizados por su potencial como catalizadores por diversos grupos de investigación debido a la estabilidad y versatilidad que presentan [1,2,7].

Materiales y Métodos

Síntesis de ligantes iminas (1-2):

En un matraz Schlenk, bajo atmósfera inerte se agregaron 5 eq. de Na₂SO₄ anhidro, 1 eq. de *o*-metoxibenzaldehído y 1 eq. de etanolamina o 2-aminobutanol, disueltos en THF. La mezcla de reacción se mantiene a 50 °C con agitación por 24 h. Se filtra la solución, se lava con agua (3 x 20 mL) y la fracción orgánica se vuelve a secar con Na₂SO₄. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se deja secar, obteniendo los ligantes (1-2), que son aceites de color amarillo con 89-91 % de rendimiento.

Síntesis de complejos de rutenio, rodio e iridio con ligantes imino (3-8):

A 1 eq. del ligante (1-2) en diclorometano, se le adicionan 0.5 eq. del precursor metálico [(*p*-cim)RuCl₂]₂ o [Cp*MCl₂]₂, (M = Rh, Ir), y 1.5 eq. de NaOAc. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente, con agitación por 24 h. El crudo de reacción se separa del sólido con centrifuga, se seca con Na₂SO₄ anhidro y se lleva a sequedad, obteniendo aceites rojizos, los cuales se disuelven con diclorometano y se agrega hexano en la misma proporción, para cristalización por evaporación lenta. Se obtienen sólidos cristalinos con rendimientos variables (24 a 89 %), siendo los menores rendimientos para los complejos de rutenio y los mayores para iridio.

La caracterización de los compuestos se realizó mediante espectroscopía IR (Thermo-Scientific Nicolet iS5 equipado con accesorio ATR iD5), RMN de ^1H , ^{13}C y HMQC (Jeol JNM-ECA a 600.17 y 199.98 MHz, respectivamente), ESI-MS (Agilent) y difracción de rayos X de monocristal (Oxford Diffraction Gemini CCD, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).

Discusión de resultados

La síntesis de los ligantes imina fue realizada por medio de una reacción típica de condensación entre el *o*-metoxibenzaldehído y la etanolamina o el 2-aminobutanol, obteniendo los compuestos **1-2**, en rendimientos muy buenos (89-91 %). Se obtuvieron los espectros de IR, RMN de ^1H y ^{13}C , para confirmar su estructura.

Los ligantes **1-2** se hicieron reaccionar frente a los precursores organometálicos de rutenio (II), [(*p*-cim) RuCl_2] $_2$ (*p*-cim = *p*-cimeno); rodio(III) e iridio (III), [Cp^*MCl_2] $_2$, (Cp^* = pentametilciclopentadienilo, M = Rh, Ir) (esquema 1); en presencia de acetato de sodio, lo cual condujo a la coordinación de los ligantes a través del nitrógeno imínico y además, se observó la activación C-H sp^2 de la posición *orto* del anillo aromático, obteniéndose complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio (**3-8**). El átomo metálico conserva la coordinación del ligante auxiliar polihapto, *p*-cimeno o Cp^* y sólo uno de los ligantes cloro.



Esquema 1. Síntesis de complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio (**3-8**).

La caracterización de todos los compuestos fue llevada a cabo por medio de IR, RMN de ^1H y ^{13}C en 1 y 2D, así como ESI-MS. Por ejemplo, en el espectro de RMN de ^1H (figura 1, izquierda) del compuesto **8** se observa la señal para el hidrógeno imínico en $\delta = 8.69 \text{ ppm}$ (d, 1H), se observan sólo 3 señales para los hidrógenos aromáticos, dos dobletes y un triplete, característicos para una 1,2,3-trisustitución, en $\delta = 7.31 \text{ ppm}$ (d, 1H), 7.18 ppm (t, 1H) y 6.43 ppm (d, 1H). En $\delta = 3.94 \text{ ppm}$ (tt, 1H) se observa la señal del CH del fragmento 2-aminobutanol, los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ resuenan en $\delta = 3.68 \text{ ppm}$ (ddd, 4H) y 3.27 ppm (t, 1H); la señal para el grupo $-\text{OMe}$ se observa en $\delta = 3.80 \text{ ppm}$ (s, 3H), el fragmento $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ del aminobutanol presenta señales en $\delta = 1.99 \text{ ppm}$ (quint, 1H) y 1.08 ppm (t, 3H), por último los metilos del ligante Cp^* dan una señal en $\delta = 1.70 \text{ ppm}$ (s, 15H).

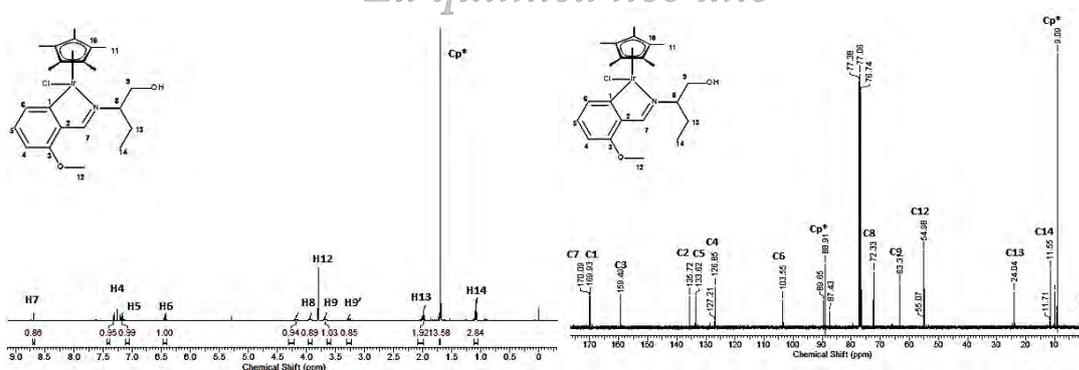


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del complejo ciclometalado de iridio (**8**).

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{13}C (figura 1, derecha) del compuesto **8**, se observa la señal del carbono imínico en $\delta = 170.09 \text{ ppm}$, tres señales de carbonos aromáticos cuaternarios en $\delta = 169.93, 159.49$ y 135.72 ppm , tres CH's aromáticos en $\delta = 133.62, 126.85$ y 103.55 ppm , la señal de carbono cuaternario

del Cp* en $\delta = 88.91$ ppm, mientras que el fragmento del 2-aminobutanol da lugar a las señales en $\delta = 72.33$ (N-CH), 63.31 (CH₂OH), 24.04 (CH₂) y 11.55 (CH₃) ppm, el grupo OCH₃ resuena a $\delta = 54.98$ ppm, y los metilos del Cp* en $\delta = 9.09$ ppm.

Los compuestos **3**, **4**, **6** y **8** fueron estudiados por difracción de rayos X de monocristal. En particular, el compuesto **3** muestra una estructura cristalina muy interesante (figura 2.a), ya que el complejo se presenta en dos diferentes conformaciones en la misma celda unitaria, con respecto al arreglo de la estructura tipo “piano stool” ya que en una de las conformaciones el ligante cloro está orientado hacia el grupo metilo del *p*-cimeno (figura 2.b, izquierda), mientras que en la otra conformación el cloro está del lado del grupo *iso*-propilo (figura 2.b, derecha).

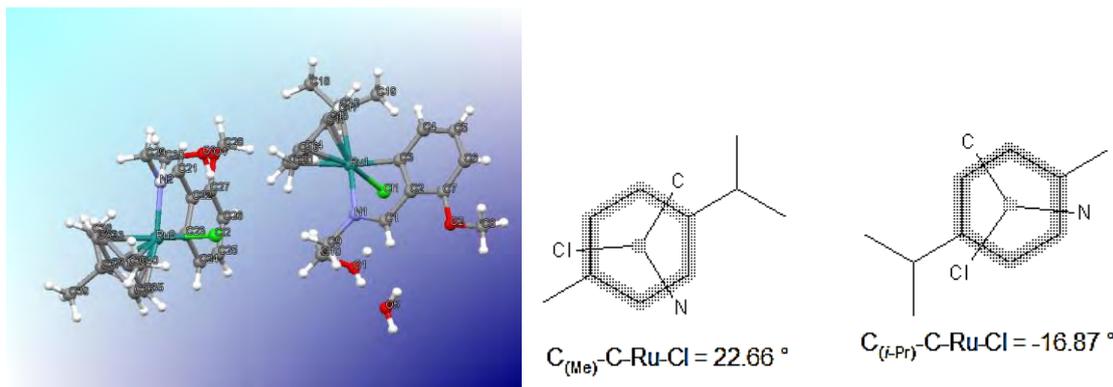


Figura 2. a) Estructura cristalina del complejo . b) Arreglo “piano stool” de las dos moléculas en la celda unitaria.

En la estructura se observa también una molécula de agua de cristalización, que forma interacciones tipo puente de hidrógeno con la molécula que contiene el ligante cloro orientado hacia el grupo *iso*-propilo, O1-H1A···O5, con valores de distancias D-H = 0.850(10), H···A = 2.20(3) y D···A = 3.033(12), mientras que el ángulo de enlace D-H···A = 165(11)°. También están presentes puentes de hidrógeno intramoleculares con los átomos de cloro, O1-H1···Cl1, con valores de 0.843(10), 2.32(9), 3.089(4) y 151(16) y O3-H3···Cl2 con valores de 0.842(10), 2.332(17), 3.154(3) y 166(5), respectivamente, para las distancias y ángulo de enlace comentadas anteriormente.

Conclusiones

Los metales Ru, Rh, e Ir son capaces de llevar a cabo la activación C-H sp² de la posición *orto* del anillo aromático en las iminas, dando lugar a complejos ciclometalados de rutenio, rodio e iridio (**3-8**). La ciclometalación es demostrada de forma clara por la desaparición de un hidrógeno en la zona de aromáticos al comparar el espectro de RMN de ¹H de los ligantes con respecto a los complejos. Las estructuras de los complejos **3**, **4**, **6** y **8** fueron confirmadas por difracción de rayos X de monocristal, teniendo completa la serie de los complejos isoelectrónicos (**4**, **6** y **8**) que contienen el ligante **2**. Los complejos de rutenio (**3** y **4**) cristalizan en los grupos espaciales *P-1* y *P2₁/n*, respectivamente, mientras que los complejos de rodio (**6**) e iridio (**8**) son isoestructurales, con grupo espacial *P-1*.

Bibliografía

- [1] Togni, A.; Venanzi, L.M. *Angew. Chemie Int Ed English*. 1994, 33, 497-526.
- [2] Liu, J.; Wu, X.; Iggo, J. A.1, Xiao, J. *Coord Chem Rev*. 2008, 252, 782-809.
- [3] Fehn, A.; Ederer, T.; Mihan, S.; Beck, W. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2001, 621, 109-119.
- [4] Ekengard, E. Kumar, K. Fogeron, T. Kock, C. Smith, J. P. Haukka, M. Nordlander, E. *Dalton Trans*. 2016, 45, 3905.
- [5] Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Giardiello, M.; Hilton, S. T.; Rusell, D.L. *Dalton Trans*. 2003, 32, 4132-4138.
- [6] Han, Y-F. Jin, G-X. *Chem. Soc. Rev*. 2014, 43, 2799.
- [7] Ok, F. Aydemir, M. Durap, F. Baysal, A. *Appl. Organomet. Chem*. 2014, 28, 38-43.

Estudio teórico y experimental de reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio y osmio con ligantes derivados furanos y tiofenos

Juan Luis Silva-Sánchez¹, María del Jesús Rosales-Hoz¹, Jorge Nochebuena¹, Ulises Orozco-Valencia¹, y Alberto Vela¹.

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, Código Postal 07360. jlsilva@cinvestav.mx

jlsilva@cinvestav.mx

Resumen

La química de cúmulos carbonílicos de metales de transición ha despertado un gran interés debido a que éstos al contener múltiples centros metálicos pueden interactuar con una gran cantidad de ligantes y en diversos modos de coordinación. En trabajos anteriores se ha descrito el estudio de la reactividad del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiR}_3$ con ligantes azufrados y se ha reportado la coordinación del ligante a uno de los centros metálicos del cúmulo a través del átomo de azufre. Partiendo de esto, se procedió a estudiar, teórica y experimentalmente, la reactividad de estos cúmulos con ligantes que contengan un átomo donador del mismo grupo que el azufre como lo es el oxígeno y estudiar los modos de coordinación que presentan este tipo de ligantes con cúmulos metálicos trinucleares de Ru y Os.

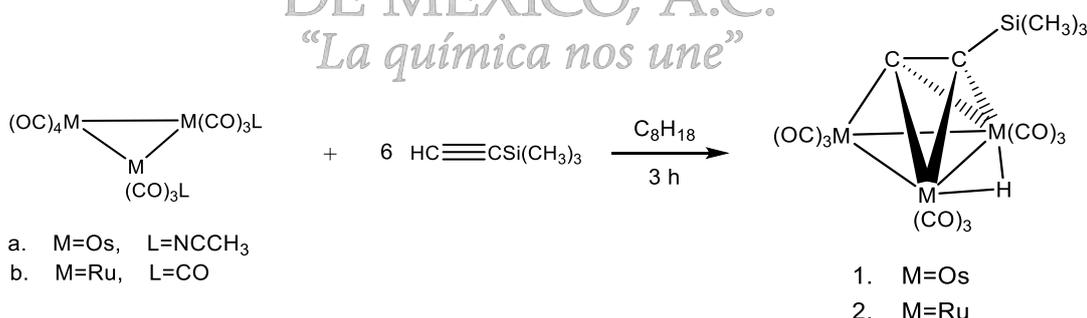
Antecedentes

La química de cúmulos carbonílicos de metales de transición ha despertado un gran interés debido a que al contener múltiples centros metálicos éstos pueden interactuar a través de diversos modos de coordinación con ligantes orgánicos. De entre la gran cantidad de cúmulos metálicos estudiados en la literatura ¹⁻⁵ destacan los cúmulos trinucleares de rutenio y osmio.

Un aspecto de la química de cúmulos que despierta gran interés es la activación de algunos ligantes al sufrir la coordinación a varios átomos metálicos. También es importante señalar que la presencia de diversos ligantes, como alquinos, coordinados al cúmulo, puede afectar la reactividad de éste. ⁶⁻⁸

Metodología experimental

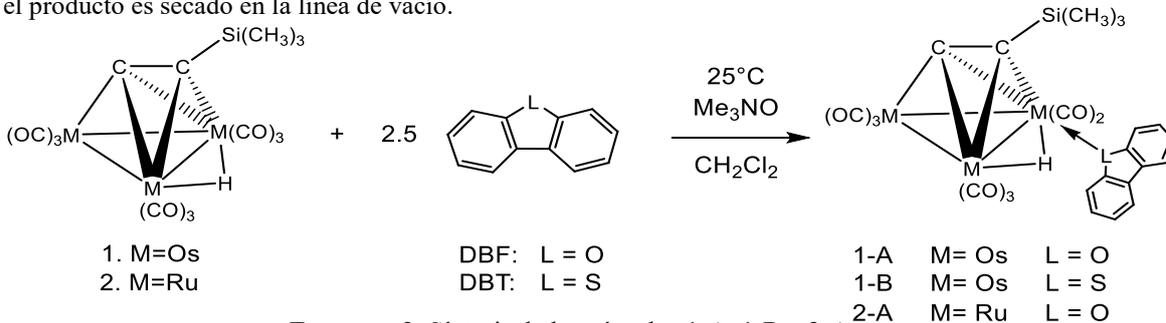
Los cúmulos de partida $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (1) y $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (2) fueron sintetizados de acuerdo a lo reportado en la literatura ⁹ mediante las reacciones mostradas en el Esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 1. M=Os 2. M=Ru

El $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-(OC)}_{12}\text{H}_8$ (1-A) fue sintetizado como se muestra en el Esquema 2 mediante la activación química de 1 con óxido de trimetil amina, en dicho procedimiento se colocan 30 mg (0.0325 mmol) de 1 y 15 mg (0.0814 mmol) de DBT en disolución de CH_2Cl_2 con agitación magnética por 60 min a temperatura ambiente. Por otro lado, se colocan 5 mg (0.0651 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ con 20 ml de CH_2Cl_2 en un embudo de adición, esta mezcla es adicionada gota a gota al sistema inicial por espacio de 30 min. El objetivo de la activación es liberar un grupo carbonilo del cúmulo y dejar un sitio en el cual un nuevo

ligante puede coordinarse al átomo metálico. Una vez terminada la adición se deja el sistema con agitación magnética y bajo atmósfera de N₂ por 45 min. Posteriormente la mezcla de reacción se pasa por una columna de sílica-gel con CH₂Cl₂ como disolvente con el objetivo de remover todos los óxidos formados, el producto es secado en la línea de vacío.



Esquema 2. Síntesis de los cúmulos 1-A, 1-B y 2-A.

Para la síntesis del cúmulo (μ-H)Os₃(CO)₈C₂Si(CH₃)₃-(SC₁₂H₈) (1-B) se sigue la misma metodología que se describió para 1-A con el único cambio en el ligante usado que fueron 14 mg (0.0814 mmol) de DBT.

Para los cúmulos 2-A y 2-B se siguió la misma metodología anteriormente explicada, cambiando el cúmulo de partida por el 2 y la temperatura de reacción a -78°C mediante un baño de nitrógeno líquido y acetona.

Discusión de resultados

Se realizaron cálculos de coordinación 1-A y 1-B y 1 de electrónica del orbita

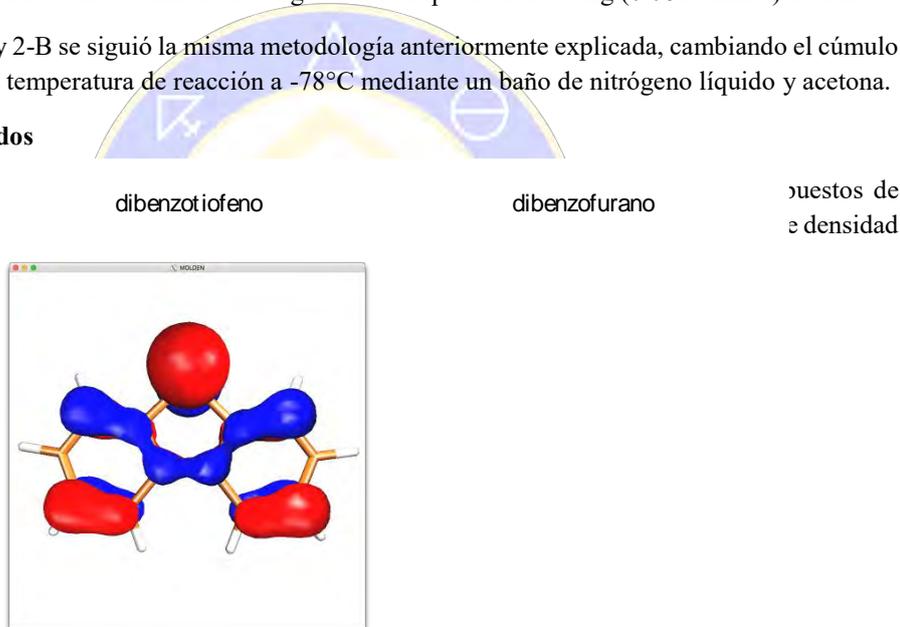


Figura 1. M

Figura: HOMO (isovalor = 0.04)

Figura: HOMO (isovalor = 0.04)

F.

El producto de la reacción muestra un desplazamiento de la señal del hidruro puente de -23.69 ppm a -20.30 ppm y en ²⁹Si la señal inicial de 5.33 ppm se desplaza hasta 0.95 ppm mientras que para el cúmulo 1-B el cambio en la señal de hidruros fue de -23.69 ppm a -21.47 ppm, y el seguimiento por ²⁹Si se observa nuevamente un cambio en el desplazamiento de 5.33 ppm a 0.90 ppm, Estos cambios en los desplazamientos son atribuibles a la modificación en el entorno químico del hidruro y del fragmento orgánico, al coordinarse el nuevo ligante al cúmulo, además las señales aromáticas en ambos casos mantienen su integración, en la Tabla 1, se hace la comparación de los cambios de desplazamiento del hidruro puente y del silicio.

	¹ H δ _{μ-H}	²⁹ Si δ _{Si}		¹ H δ _{μ-H}	²⁹ Si δ _{Si}
1	-23.69 s	5.33 s	2	-21.13 s	-13.69 s
1-A	-20.30 s	0.95 s	2-A	-21.13 s	-
1-B	-21.47 s	0.90 s	2-B	-19.56 s	-11.85 s

Tabla 1. Comparación de valores de desplazamiento en RMN.

Adicionalmente se logró obtener un monocristal correspondiente al cúmulo 1-B mediante evaporación lenta en hexano a temperatura ambiente, la estructura es mostrada en la Figura 2 y las longitudes de enlace y ángulos más relevantes se muestran en la Tabla 2.

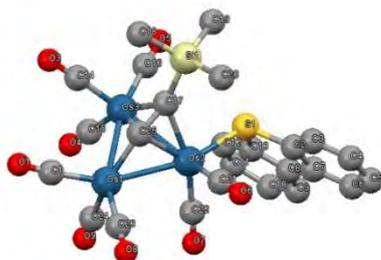


Figura 2. Estructura del cúmulo 1-B

Enlace	Longitud (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Os1-Os2	2.8147 (4)	C25—C17— Si1	135.9 (6)
Os1-Os3	2.8442 (4)	C17—C25— Os1	153.4 (6)
Os2-Os3	2.8363 (4)		
Os2—S1	2.4022 (18)		
Os1— C25	1.957 (8)		
Os2— C25	2.194 (7)		
Os3— C25	2.248 (7)		
Os2-C17	2.245 (7)		
Os3-C17	2.285 (8)		
Si1- C17	1.850 (7)		

Tabla 2. Longitudes de enlace y ángulos más relevantes de 1-B.

Por otro lado, el cúmulo 2-A fue caracterizado por masas ESI-TOF modo de ionización negativo, mostrando un valor de $m/z = 1226.4492$ el cual, en conjunto con el patrón isotópico del compuesto, concuerda para un cúmulo hexanuclear de rutenio, los valores completos son mostrados en la Tabla 3.

Adicionalmente se realizó un seguimiento por RMN ^1H a los compuestos 1-B y 2-B para conocer su estabilidad en solución obteniendo los espectros mostrados en la Figura 3 en donde se puede observar que a medida que los compuestos se encuentran en solución por más tiempo, estos regresan a los compuestos de partida

Análisis	ESI-TOF(-)
Catión	$[\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{O}_{14}\text{SiRu}_6]^{1-}$
m/z calculada	1226.4497
m/z experimental	1226.4492
Error (ppm)	1.1793

Tabla 3. Datos del espectro ESI-TOF de 2-A

Los cúmulos 1-B y 2-B experimentan la ruptura de la coordinación del ligante DBT lo cual es confirmado por seguimiento de RMN ^1H para el hidruro puente, observando que la señal al cúmulo 1-B de -21.47 ppm disminuye en intensidad mientras que la señal del cúmulo de partida 1 en -23.69 ppm aumenta en intensidad a medida que el compuesto se mantiene en solución de CDCl_3 durante 21 días, estos cambios en las integrales relativas son mostrados en la Figura 3.

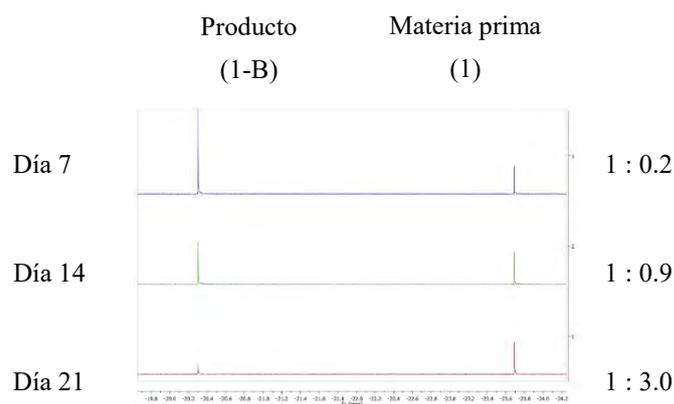


Figura 3. Cambios de la integral relativa de la señal de hidruro del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Esto mismo sucede con el cúmulo 2-B, la señal correspondiente a este compuesto de -19.56 ppm disminuye en intensidad mientras que la señal del cúmulo de partida en -21.11 ppm aumenta en intensidad a medida que el compuesto se mantiene en solución de CDCl_3 durante 10 días, estos cambios en las integrales relativas son mostrados en la

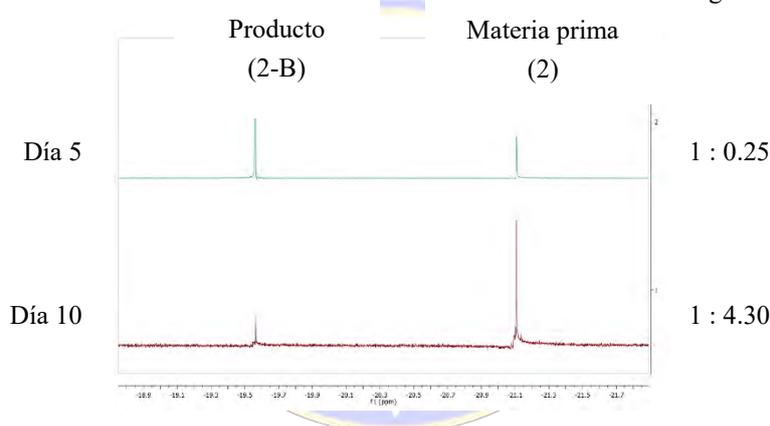


Figura 4. Cambios de la integral relativa de la señal de hidruro del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Conclusiones

Es posible la interacción de los ligandos DBF y DBT con cúmulos metálicos. En el DBT se observa la coordinación a través del átomo de azufre y la evidencia espectroscópica indica que en el compuesto de osmio con DBF la coordinación se da por el átomo de oxígeno.

Se logró caracterizar el cúmulo 1-B por difracción de rayos X confirmando de esta manera el modo de coordinación a través del átomo de azufre al cúmulo de osmio.

Los cúmulos 1-B y 2-B al mantenerse en solución, regresan a los cúmulos de partida 1 y 2 respectivamente debido a que las señales del hidruro puente en 1-B y 1-B disminuyen en intensidad a su vez que las señales de los hidruros puente 1 y 2 aumentan en intensidad, lo cual es un indicativo de la ruptura de la coordinación del ligante DBT al centro metálico.

El cúmulo 1-B de osmio muestra una mayor estabilidad en solución respecto al cúmulo 2-B de rutenio debido a que en 14 días en solución muestra una relación producto : materia prima de 1 : 0.9 mientras que en 10 días, el cúmulo de rutenio muestra una relación producto : materia prima de 1 : 4.3 lo que significa que el cúmulo de rutenio descompone más rápido que el de osmio.

Referencias

1. S. A. Stoffregen, P. A. Vecchi, A. Ellern, R. J. Angelici, *Inorganica Chimica Acta*, (2007) 360 1711–1716.
2. C. J. Wang y R. J. Angelici, *Organometallics*, (1990) 9, 1770-1777.
3. P.A. Vecchi, A. Ellern, R.J. Angelici, *Organometallics*, (2005) 24, 3725.
4. M. G. Choi y R. J. Angelici, *Organometallics*, (1991) 10, 2436-2442.
5. M. A. Reynolds, I. A. Guzei, y R. J. Angelici, *Organometallics*, (2001) 20, 1071-1078.
6. G. N. Glavee, L. M. Daniels, y R. J. Angelici, *Organometallics*, (1989) 8, 1856-1865.
7. M. A. Gallop, M. P. Gomez-Sal, C. E. Housecroft, B. F. Johnson, J. Lewis, S. M. Owen, P. R. Raithby, y A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 114, 2502-2509.
8. R. D. Adams, J. Kiprotych y M. D. Smith, *Chem. Commun.* (2018) 54, 3464-3467.
9. F. J. Zuno-Cruz, Tesis doctoral “Derivados de acetileno funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad” Cinvestav (2002).



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Reactividad de carbenos de Fischer α,β -insaturados en diferentes cicloadiciones

Alberto Feliciano,¹ David Alvarado,¹ M. Inés Flores-Conde,² Rosa Padilla,¹ Miguel Ángel Vázquez,² Joaquín Tamariz,¹ Francisco Delgado.^{1*}

¹Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prol. Carpio y Plan de Ayala S/N, 11340 Cd. de México, México.

²Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050 Guanajuato, Gto., México

albert_uv@hotmail.com; fdelgado@woodward.encb.ipn.mx

Resumen: Este trabajo se centra en la construcción de nuevos carbociclos y heterociclos a partir de carbenos de Fischer α,β -insaturados con diversos sustratos mediante reacciones de cicloadición. En primer lugar, se presenta un estudio comparativo sobre la reactividad y selectividad entre los α -alcoxivinil(etoxi) carbenos de Fischer del grupo 6 (**1a-c**, **2a-c** y **3a-c**) y los dienos *exo*-heterocíclicos **4a-e** en reacciones de Diels-Alder. Posteriormente, mediante cicloadiciones (3+2) entre la oxazolona **20** y los complejos **1a-c** y **3a-b** se muestran los 2,3-dihidropirroles **21a-c**, obtenidos con una eleva regioselectividad y buenos rendimientos.

1. Introducción

Para hablar de carbenos de Fischer es necesario mencionar a los carbenos libres o carbenos orgánicos. Estas moléculas se caracterizan por tener un carbono disustituido, con seis electrones en su capa de valencia en lugar del octeto, por lo que son electrodeficientes. Se presentan en dos estados electrónicos, singulete y triplete. El primero contiene tres orbitales sp^2 ; en uno de ellos se encuentran los dos electrones y dos orbitales son utilizados para enlazarse con los sustituyentes; adicionalmente, de forma ortogonal se encuentra un orbital p vacío. El estado triplete cuenta con dos orbitales sp enlazados con los sustituyentes y dos orbitales p con un electrón cada uno (Figura 1).^{1,2}

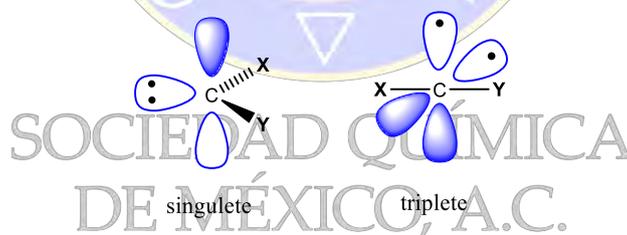


Figura 1. Estados electrónicos de los carbenos orgánicos.

Al igual que con los carbenos orgánicos, los carbenos metálicos de Fischer y Schrock dependen de la naturaleza de los sustituyentes del carbono carbénico. Los carbenos de Fischer, reportados en 1964³ y en los cuales se centra este trabajo, se caracterizan por emplear centros metálicos con bajo estado de oxidación, buenos ligantes π aceptores y contener un heteroátomo como sustituyente del carbeno. El doble enlace metal carbono carbénico, se debe a la donación σ del ligante carbeno (estado singulete) a través de un orbital lleno sp^2 a un orbital dz^2 vacío del metal y a su vez, un orbital dxy lleno metálico interacciona con un orbital p vacío del ligante carbeno para formar el enlace π , proceso conocido como retrodonación.^{1,4}

El carbeno es un buen donador σ pero un pobre aceptor π comparado con el CO inorgánico, provocando un enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ más débil que el enlace $M-CO$. Por esta razón, el carbeno de Fischer es un centro electrofílico que se estabiliza por la donación π del heteroátomo que tiene como sustituyente. De esta manera, se han propuesto las estructuras de resonancia para los carbenos de Fischer (Figura 2).¹

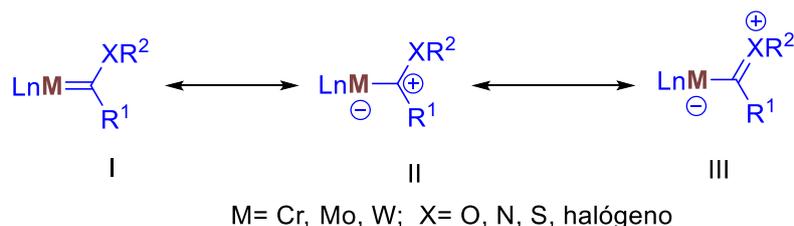


Figura 2. Estructuras mesoméricas de un carbeno de Fischer.

Los carbenos de Fischer α,β -insaturados son un importante bloque de construcción para formar carbociclos mediante diversas cicloadiciones que pueden ser (2+2), (3+2+1), (3+2) y (4+2). Los complejos α -alcoxivinil carbenos preparados en nuestro grupo son análogos de olefinas captodativas con una reactividad muy versátil, que se ha demostrado en trabajos previos. De esta manera, es posible obtener cicloaductos organometálicos por medio de cicloadiciones de Diels-Alder entre los complejos carbénicos y los dienos *exo*-heterocíclicos. Además, se aprovecha la reactividad de estos complejos para construir los 2,3-dihidropirroles mediante una cicloadición (3+2) con dipolos-1,3 cíclicos.

2. Resultados

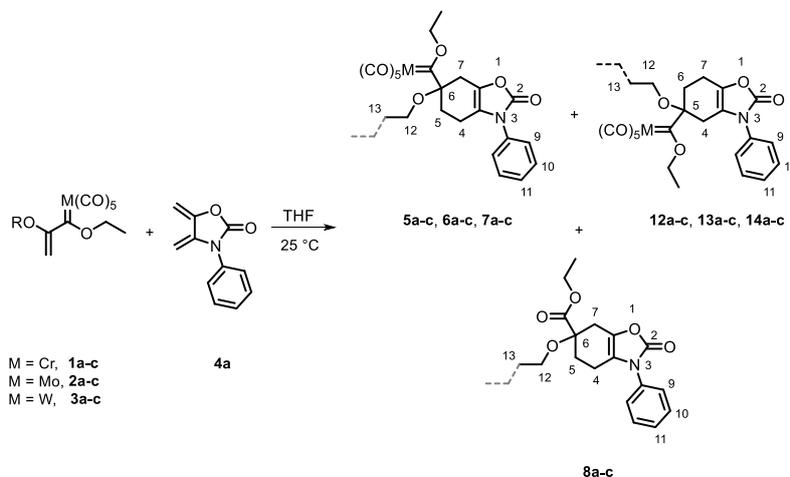
2.1 Cicloadiciones (4+2)

Inicialmente, se evaluó la reactividad de los complejos **1a-c** frente al dieno *exo*-heterocíclico sin sustituyentes **4a** bajo condiciones de Diels-Alder a 25 °C. La reacción fue monitoreada durante 12 horas por cromatografía en capa fina (*ccf*) y se observó la formación del cicloaducto **5a** como un solo regioisómero *para* (con respecto al átomo de nitrógeno del heterociclo) en 50% de rendimiento. También fue observada la formación del éster **8a**. Mediante el análisis de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) sobre el crudo de reacción fue posible determinar la relación **5a/8a** (73:27), por la integración de las señales de los grupos metilenos (Tabla 1, entrada 1).

Para explorar el alcance de esta reacción, se decidió cambiar el centro metálico en los complejos carbénicos, por molibdeno y tungsteno. Para evaluar el efecto de este cambio, las reacciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones empleadas entre **1** y **4a**. Como resultado, se encontró una regioselectividad por parte de los complejos **2** y **3** similar a la observada en los complejos **1**, formando únicamente el cicloaducto *para* **6a-c** y **7a-c**, respectivamente. La formación de los aductos **6a-c** fue evidenciada por análisis de RMN de ^1H del crudo de reacción; sin embargo, estos complejos resultaron muy lábiles y no pudieron ser aislados. Después de la purificación por columna cromatográfica, se aislaron los ésteres **8a-c** y con base en la asignación de estos ésteres se infirió la regioselectividad de los cicloaductos no aislados **6a-c** (Tabla 1, entrada 4-6).

En cuanto a la reactividad de los complejos con tungsteno **3a-c** bajo estas condiciones (25 °C), se observó que reaccionan más lentamente (20 h), en comparación con los complejos de cromo (12 h) y molibdeno (5 h). Los complejos **3a-c** permitieron la formación de los cicloaductos **7a-c** en altos rendimientos, incluyendo la presencia de los ésteres **8a-c** en una proporción **7:8** de (83:17), (96:4) y (42:58), respectivamente. (Tabla 1, entrada 7-9).

Reportes previos mostraron que la reactividad y selectividad de los dienos *exo*-heterocíclicos aumenta cuando $\text{R}^1 = \text{Me}$, con respecto a los dienos con $\text{R}^1 = \text{H}$.⁵ Para evaluar el efecto del sustituyente, se reemplazó el dieno **4a** por los dienos **4b-e**. Se evaluaron los complejos **1a-c**, **2a-c** y **3a-c** con los dienos **4b-e** en THF a 50 °C y los tiempos de reacción disminuyeron considerablemente, oscilando entre 0.5 a 4.0 h. La cicloadición térmica de los cicloaductos de cromo y molibdeno con los dienos **4b-e** favoreció la formación de los cicloaductos quelatados **9a-f** y **10a-d** con una regio- y estereoselectividad *para-endo*. Mientras que los complejos de tungsteno **11a-e** fue obtenido como cicloaducto no coordinado, mostrando una elevada regio- y estereoselectividad *para-endo* (Tabla 2).

Tabla 1. Formación de los cicloaductos **5a-c**, **6a-c**, **7a-c**, **8a-c**.

Entrada	Carbeno	M	R	t (h)	Productos (proporción) ^b	Rend. (%) ^c
1	1a	Cr	Et	12	5a/8a (73:27)	5a/8a (50/40)
2	1b	Cr	<i>n</i> -Pr	12	5b/8b (65:35)	5b/8b (35/33)
3	1c	Cr	<i>n</i> -Bu	12	5c/8c (80:20)	5c/8c (43/23)
4	2a	Mo	Et	5	6a/8a (88:12)	6a/8a (0/50)
5	2b	Mo	<i>n</i> -Pr	5	6b/8b (73:27)	6b/8b (0/45)
6	2c	Mo	<i>n</i> -Bu	5	6c/8c (54:46)	6c/8c (0/40)
7	3a	W	Et	20	7a/8a (83:17)	7a/8a (66/25)
8	3b	W	<i>n</i> -Pr	20	7b/8b (96:4)	7b/8b (67/23)
9	3c	W	<i>n</i> -Bu	20	7c/8c (42:58)	7c/8c (21/60)

^aTodos los ensayos se realizaron con proporción molar 1:1 de los complejos **1a-c**, **2a-c**, **3a-c** y el dieno **4a** en THF anhidro bajo atmósfera de N₂ a temperatura ambiente. ^bLas proporciones fueron obtenidas mediante análisis de RMN ¹H del crudo de reacción. ^cRendimientos obtenidos después de purificación por columna.

Notablemente, la reacción de los carbenos de molibdeno **2** con los dienos **4b-e** permitió la formación de los aductos **10a-d** en menores rendimientos que los complejos de cromo **1** y de tungsteno **3** (Tabla 3, entrada 7-10). Esto puede atribuirse a la gran labilidad de los complejos **2**. Adicionalmente, el dieno **15** fue aislado como subproducto, el cual fue previamente reportado procedente de la isomerización del dieno **4b** mediante un reordenamiento sigmatrópico 1,5.^{5,6} Otro subproducto que se logró aislar fue el correspondiente ácido fenilcarbámico (**16**), el cual proviene de la degradación del dieno **4b** (Figura 3).

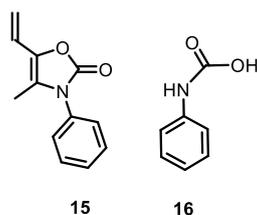
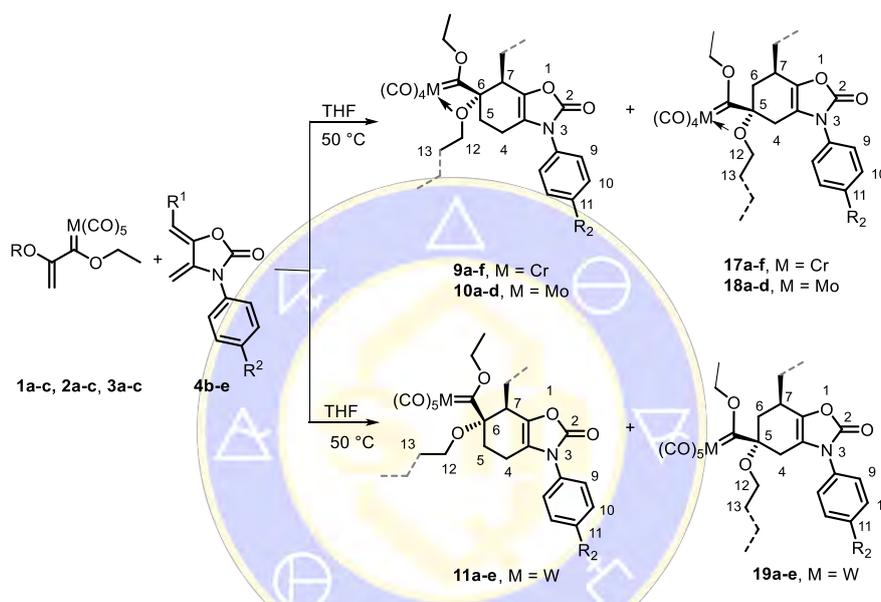

Figura 3. Dieno **15** y ácido fenilcarbámico **16**.

Tabla 2. Cicloadición de Diels-Alder entre los complejos **1**, **2** and **3** con los dienos *exo*-heterocíclicos **4b-e**.^a


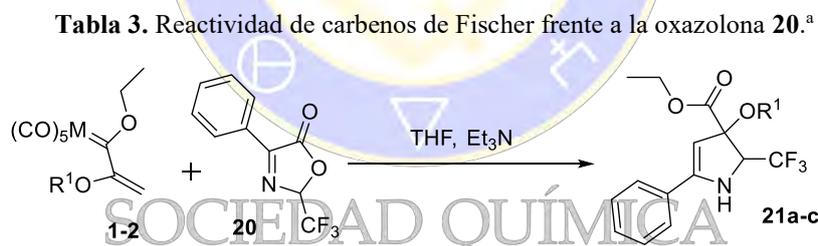
Entrada	Carbeno	Dieno	M	R	R ¹	R ²	t (h)	Aducto	Rend.% (%) ^b
1	1a	4b	Cr	Et	Me	H	2.0	9a	58
2	1a	4c	Cr	Et	Me	Me	2.0	9b	55
3	1a	4d	Cr	Et	Me	Cl	2.0	9c	50
4	1a	4e	Cr	Et	Et	H	2.0	9d	37
5	1b	4b	Cr	<i>n</i> -Pr	Me	H	2.0	9e	50
6	1c	4b	Cr	<i>n</i> -Bu	Me	H	2.0	9f	65
7	2a	4c	Mo	Et	Me	Me	0.5	10a	20
8	2a	4d	Mo	Et	Me	Cl	0.5	10b	15
9	2b	4b	Mo	<i>n</i> -Pr	Me	H	0.5	10c	13
10	2c	4b	Mo	<i>n</i> -Bu	Me	H	0.5	10d	10

11	3a	4e	W	Et	Et	H	4.0	11a	72
12	3b	4b	W	<i>n</i> -Pr	Me	H	4.0	11b	70
13	3b	4c	W	<i>n</i> -Pr	Me	Me	4.0	11c	67
14	3b	4d	W	<i>n</i> -Pr	Me	Cl	4.0	11d	63
15	3c	4b	W	<i>n</i> -Bu	Me	H	4.0	11e	45

^aTodas las entradas se realizaron con proporción molar 1:1 de los complejos **1a-c**, **2a-c**, **3a-c** y los dienos **4b-e** en THF anhidro bajo atmósfera de N₂ a temperatura ambiente. ^b Rendimientos obtenidos después de purificación por columna.

2.2 Cicloadiciones (3+2)

Se exploró la reactividad de la oxazolona **20** con los complejos de cromo **1a-c** y se observó la formación de los 2,3-dihidropirroles **21a-c** *via* cicloadición (3+2) (Tabla 3, entrada 1-3). Por análisis de los crudos de reacción mediante RMN de ¹H (500 MHz), se determinó que las reacciones empleando complejos de cromo procedieron de forma cuantitativa; en cuanto a los resultados obtenidos por parte de los complejos de tungsteno **3a-b**, la reacción presentó buenos rendimientos (Tabla 3). En cuanto al análisis de la reactividad con los complejos de molibdeno en estas reacciones y al uso de otras oxazolonas para obtener diferentes sustituyentes en el dihidropirrol, es un tema interesante que se ha detenido por el momento, pero sin duda será desarrollado y concluido en el grupo de trabajo.



Entrada	M	Carbena	R ¹	t (h)	Rend. (%)	producto
1	Cr	1a	Et	20	Cuantitativo	21a
2	Cr	1b	<i>n</i> -Pr	20	Cuantitativo	21b
3	Cr	1c	<i>n</i> -Bu	20	Cuantitativo	21c
4	W	2a	Et	20	91%	21a
5	W	2b	<i>n</i> -Pr	20	70%	21b

^a Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente.

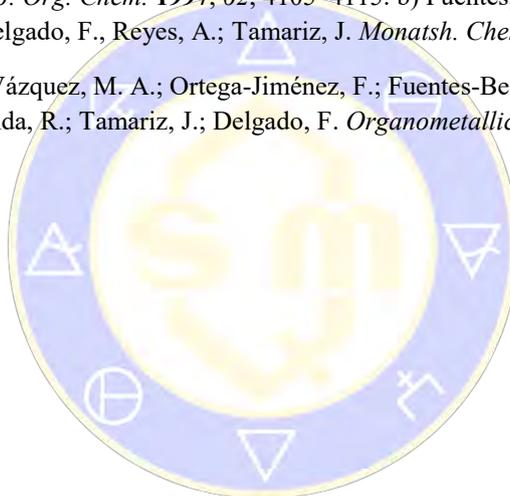
3. Conclusiones

Se lograron obtener los cicloaductos **5**, **7** y **11** y los aductos estables *C,O* quelatados **9** y **10**. Los alcoxivinil carbenos de Fischer **1a-c**, **2a-c** y **3a-c** demostraron ser dienófilos altamente reactivos y selectivos al proveer únicamente los aductos con regioselectividad *para* y estereoselectividad *endo*. La

reactividad y selectividad observadas, pueden ser asociadas a efectos electrónicos y efectos estéricos por parte de los carbenos de Fischer. Por otra parte, mediante una cicloadición (3+2) de estos complejos y la oxazolona **20** fue posible formar 2,3-dihidropirroles **21a-c** en buenos rendimientos y de manera regioselectiva.

4. Bibliografía

1. Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*. Second edition Oxford University Press, Ed.; New York, **2010**. Pag 393-407.
2. Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Fourth Edition.; John Wiley and Sons, I., Ed.; Wiley Interscience: New Jersey, **2005**. Pag. 309-333.
3. Fischer E.O., M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 580–581.
4. Santamaría, J.; Aguilar, E. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 1561–1588.
5. a) Mandal, A. B.; Gómez, A.; Trujillo, G.; Méndez, F.; Jiménez, H. A.; de Jesús Rosales, M.; Martínez, R.; Delgado, F.; Tamariz, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4105–4115. b) Fuentes, A.; Martínez–Palou, R.; Jiménez–Vázquez, H. A.; Delgado, F., Reyes, A.; Tamariz, J. *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 177–192.
6. Reyes, L.; Mendoza, H.; Vázquez, M. A.; Ortega-Jiménez, F.; Fuentes-Benites, A.; Flores-Conde, M. I.; Jiménez-Vázquez, H.; Miranda, R.; Tamariz, J.; Delgado, F. *Organometallics* **2008**, 27, 4334–4345.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

CONTENIDO

Interconversión *pseudo*-rotaxano / rotaxano químicamente controlada 1036



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Interconversión *pseudo*-rotaxano / rotaxano químicamente controlada

Dra. Anayeli Carrasco Ruiz,¹ Dr. Jorge Tiburcio Báez²

¹ Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala. (FCiByT-UAT)

² Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav).

carrascorui33@gmail.com; jtiburcio@cinvestav.mx

Los efectos generados por cambios en la demanda estérica y carga electrostática del grupo terminal en [2]*pseudo*-rotaxanos constituidos por moléculas rígidas catiónicas lineales basadas en el fragmento bis(bipiridinio)etano (eje) y el macrociclo aniónico di(sulfobencen)24-corona-8 (rueda) en disolución acuosa, fueron el objeto de estudio en esta investigación. Los resultados obtenidos dan indicios de que es posible atravesar la frontera que separa la especie tipo *pseudo*-rotaxano de la especie rotaxano a través de un estímulo químico. El cambio entre estas dos especies, junto con una ruptura de la simetría del sistema, eventualmente conduciría a un transporte unidireccional en máquinas moleculares artificiales.

Introducción

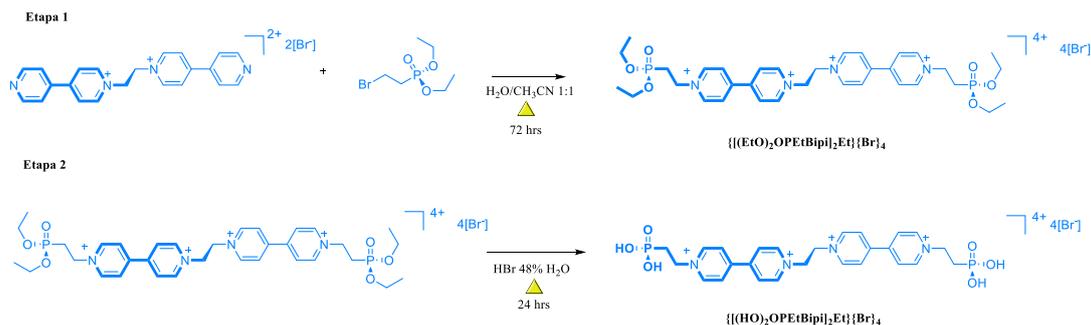
El diseño, síntesis y operación de máquinas moleculares, con funciones específicas y capaces de realizar movimientos mecánicos predecibles bajo la acción de un estímulo externo, constituye un importante desarrollo en el área de la química supramolecular. Los sistemas tipo rotaxano y *pseudo*-rotaxano, se consideran prototipos de máquinas moleculares debido a su capacidad para realizar una variedad de movimientos en respuesta a estímulos externos. Modificaciones estéricas por cambios en la geometría del grupo terminal y electrostáticas por incremento en la carga eléctrica de estos sistemas pueden alterar las barreras cinéticas en el proceso de autoensamble permitiendo una interconversión *pseudo*-rotaxano/rotaxano mediante la acción de un estímulo químico, fenómeno que se encuentra bajo estudio en este trabajo de investigación.

Exposición

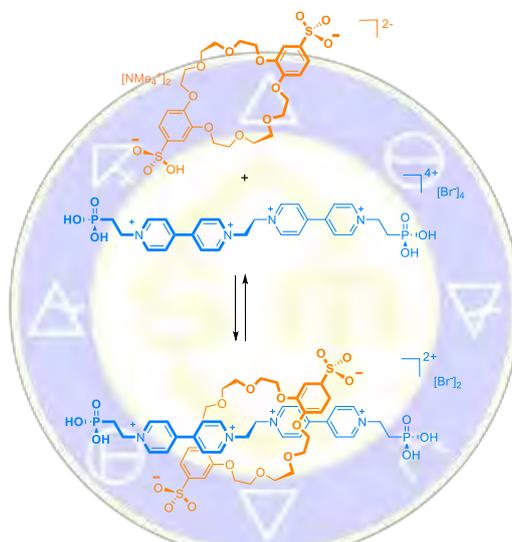
Existe una línea fina que separa los *pseudo*-rotaxanos de los rotaxanos este tema ha sido abordado en algunas investigaciones.^{1,2} La interconversión *pseudo*-rotaxano/rotaxano ha permitido el desarrollo de sistemas que funcionan unidireccionalmente a través de un estímulo externo.³ En los ejemplos reportados es posible llevar a cabo un movimiento unidireccional, sin embargo, existe cierta dificultad para regresar a los componentes de partida y efectuar varios ciclos de operación de manera continua ya que se alteran de forma simultánea la estabilidad y la estructura de los complejos. Así que, es necesario proponer nuevos sistemas que efectúen la interconversión *pseudo*-rotaxano/rotaxano, que permitan la conservación de la estructura/estabilidad y que a su vez funcionen de manera reversible. La propuesta mencionada se muestra a continuación.

Métodos

Mediante la reacción de Menshutkin fue preparado un eje centro simétrico que contienen grupos fosfónicos en los extremos. El eje fue obtenido a partir del precursor 1,2 bis(piridinio)etano (BPE) sintetizado por un método anteriormente reportado.⁴ La reacción entre BPE y un exceso de dietil 2-bromoetilfosfonato en una mezcla 1:1 agua-acetonitrilo como disolvente en condiciones de reflujo permitió la obtención de $\{[(EtO)_2OPEtBipi]_2Et\}Br_4$. La hidrólisis de $\{[(EtO)_2OPEtBipi]_2Et\}Br_4$ utilizando HBr al 48% en agua y la purificación posterior por recristalización en una mezcla 1:2 agua-etanol hizo posible la obtención de $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\}Br_4$ con un rendimiento global del 52% (Esquema 1). El receptor cíclico $[NMe_4]_2[DSDB24C8]$ fue sintetizado por un procedimiento reportado previamente por el grupo de investigación.⁵



Para el autoensamble se combinaron en disolución acuosa y en cantidades estequiométricas, el eje $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\}\{Br\}_4$ y el éter corona $[NMe_4]_2[DSDB24C8]$ dando lugar al complejo interpenetrado $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset [DSDB24C8]^{2+}$ (Esquema 2).



Para la caracterización del complejo se utilizaron técnicas, tales como Resonancia Magnética Nuclear, espectroscopía electrónica, espectrometría de masas de alta resolución y difracción de rayos-X de monocristal. Además, se realizaron experimentos en *stopped-flow* y Resonancia Magnética Nuclear a diversas temperaturas en combinación con modelos físicos para obtener parámetros termodinámicos y cinéticos del sistema.

Resultados y discusión

En analogía con el sistema reportado recientemente por nuestro grupo de investigación en el que es posible controlar de forma reversible la rapidez del proceso de asociación/disociación en un [2]pseudo-rotaxano por cambios en el pH.⁶ Se diseñó, sintetizó y caracterizó el complejo $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset [DSDB24C8]^{2+}$ cuya diferencia fundamental es la sustitución del grupo carboxílico por el grupo fosfónico. El efecto estérico del grupo fosfónico varía sustancialmente del efecto que pudiera presentar el grupo carboxílico durante el proceso de autoensamble. Por lo tanto, $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset [DSDB24C8]^{2+}$ nos conduce a establecer las diferencias debidas a la presencia de un sustituyente con geometría distinta y de mayor volumen cuando se encuentre en su forma protonada. Además, por su naturaleza diácida también permite evaluar las diferencias debidas a efectos electrostáticos entre los componentes al modular los estados monoaniónico y dianiónico.

En la figura 1 se muestra el espectro de RMN de 1H del complejo $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset [DSDB24C8]^{2+}$ a pH = 1, ajustado por la adición de una disolución de DBr en 1037

D₂O al 48%, en este espectro se observan dos grupos de señales correspondientes a las especies libres y a los componentes en el [2]pseudo-rotaxano este comportamiento indica un equilibrio dinámico lento con respecto a la escala de tiempo de RMN de ¹H.

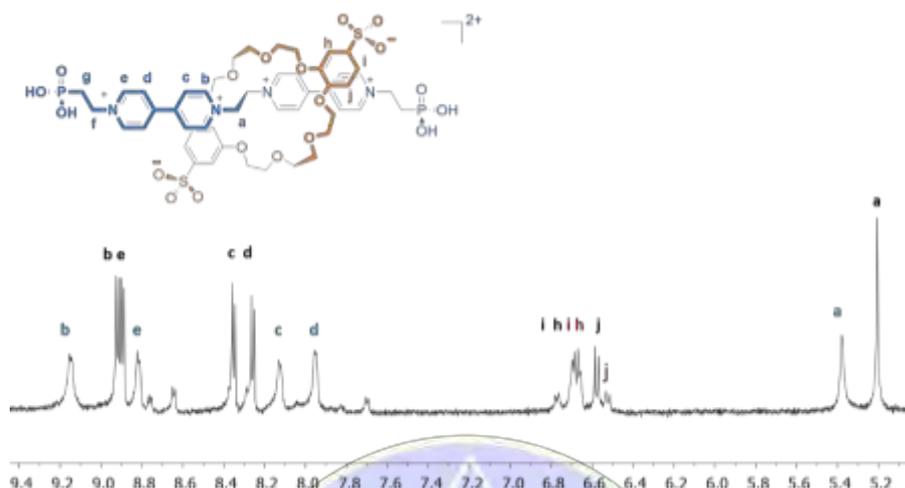


Figura 1. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, 2 mM en D₂O a 298 K) de $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ a pH=1. En colores azul y naranja se muestran las señales pertenecientes al [2]pseudo-rotaxano y en color negro las correspondientes a las especies libres.

El espectro muestra evidencia de la existencia de interacciones no covalentes entre la rueda y el eje. El desplazamiento a frecuencias altas para la señal del etano central (a) es característico de los protones involucrados en interacciones del tipo C-H...O, los protones en la posición orto N⁺ (b) se desplazan a frecuencias altas confirmando la existencia de enlaces de hidrógeno del mismo tipo C-H...O. Por otro lado los protones meta-N⁺ (c y d) se desplazan a frecuencias bajas como consecuencia de la protección generada por el anillo aromático del éter corona, indicando la existencia de una interacción del tipo apilamiento π . El espectro de resonancia también revela la existencia de dos conjuntos de señales separadas para los protones (h, i, j) lo cual también es indicativo del apilamiento π entre los anillos de piridina deficientes en densidad electrónica del eje y los anillos ricos en densidad electrónica del catecol en la rueda.

La estructura del complejo $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ fue determinada mediante difracción de rayos-X de monocristal. En la figura 2 se muestra el arreglo de las moléculas en el estado sólido y se puede verificar la naturaleza interpenetrada de las especies. Es posible observar que el eje y el éter corona están esencialmente paralelos en ambos compuestos, el eje adopta una conformación anti en el fragmento etano central mientras que el éter corona presenta un arreglo en forma de "S". El empaquetamiento permite que los anillos aromáticos de los componentes se encuentren convenientemente separados y en una disposición adecuada para favorecer las interacciones por apilamiento π .

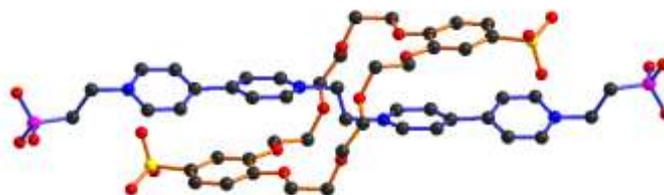


Figura 2. Representación de la estructura de rayos-X de $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$; rojo=oxígeno, negro=carbono, amarillo=azufre, rosa=fosforo. Los contraiones e hidrógenos han sido omitidos por claridad.

Mediante experimentos de temperatura variable se obtuvieron parámetros termodinámicos para el complejo a pH = 1 y pH = 8, este último ajustado por la adición de la base THAM [(tris(hidroximetil)aminometano)] los valores obtenidos se muestran en la tabla 1.

[2]Pseudo-rotaxano	Parámetros termodinámicos			
	K_a (M^{-1})	ΔH° ($kJ mol^{-1}$)	ΔS° ($J mol^{-1} K^{-1}$)	ΔG° ($kJ mol^{-1}$)
$\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$	$4.5 (\pm 0.2) \times 10^2$	-30.5 (± 1.6)	-50.8 (± 5.1)	-15.1 (± 2.2)
$\{[(O)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2-}$	$4.1 (\pm 0.2) \times 10^2$	-31.4 (± 1.8)	-49.6 (± 6.0)	-14.8 (± 2.1)

Tabla 1. Parámetros termodinámicos para $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ a pH = 1 y pH = 8.

Como se puede observar el valor de entalpía es negativo, indicando interacciones fuertes y un proceso de reconocimiento molecular entre los componentes. El cambio en la entropía no es favorable, su valor negativo es atribuido a la disminución de grados de libertad al formarse el complejo. El valor de ΔG° indica un proceso espontáneo y que la estabilidad no es afectada por la modificación de los grupos terminales. Los valores en esta tabla muestran claramente que las variables termodinámicas no difieren significativamente en ambos valores de pH, confirmando que el sitio de reconocimiento en el eje permanece sin perturbación alguna y las interacciones entre el eje y la rueda nos son modificados por la presencia o ausencia de una carga negativa en los extremos del eje ($PO(OH)_2$ o $PO(O^-)_2$).

La determinación de parámetros cinéticos fue realizada por aproximación al equilibrio después de la dilución. Mediante experimentos de *stopped flow* y con el cambio en la absorbancia a 390 nm se obtuvo una gráfica de absorbancia *versus* tiempo para la disociación del complejo a pH = 1 (figura 3).

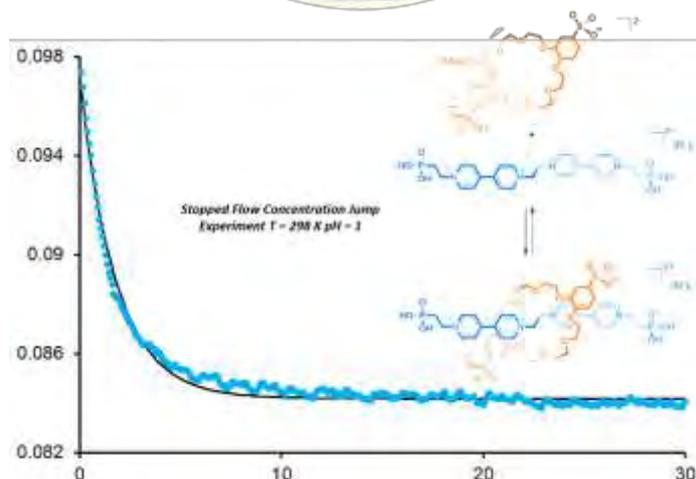


Figura 3. Gráfica de absorbancia vs tiempo del complejo a pH = 1 (puntos). El ajuste del modelo cinético de primer orden se muestra en una línea continua. El experimento de dilución fue realizado a 298 K registrando los cambios de absorbancia ($\lambda_{max} = 390 nm$) una disolución $1 \times 10^{-3} M$.

En la gráfica de decaimiento de la absorbancia se puede observar que el tiempo para alcanzar un nuevo equilibrio en el [2]pseudo-rotaxano después de la dilución es aproximadamente de 30 s a 298 K. Los datos fueron ajustados a un modelo cinético de primer orden. Se realizaron experimentos de *stopped flow* y se

obtuvieron valores experimentales de k_{obs} a 298 K y a 288 K. Se calcularon las constantes de rapidez para el proceso de asociación (k_{aso}) y disociación (k_{dis}) a partir de los valores de k_{obs} obtenidos. La energía de activación fue calculada a partir de los valores de k_{aso} utilizando la ecuación de Arrhenius. En la tabla 2 se presentan los valores de energía de activación y constantes de rapidez para el complejo $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$. Además, se hace un comparativo con los valores obtenidos para su análogo con grupos carboxílicos.

[2]Pseudo-rotaxano	Parámetros cinéticos	
	ΔG_{aso}^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	k_{aso} (M ⁻¹ s ⁻¹)
$\{[(HO)PrBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$	44.6 (±0.6)	$9.0 (\pm 0.1) \times 10^4$
$\{[(O)PrBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}$	56.4 (±0.9)	$7.3 (\pm 0.8) \times 10^1$
$\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$	63.3 (±0.4)	$4.1 (\pm 0.2) \times 10^1$

Tabla 2. Parámetros cinéticos a 298 K para $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ a pH = 1 y sus análogos con grupos carboxílicos propiónico/propionato.

Existen diferencias significativas en los parámetros cinéticos. La rapidez de asociación disminuye unos tres órdenes de magnitud al pasar de un complejo con grupos propiónicos $\{[(HO)PrBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ a otro con grupos fosfónicos $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ pues hay una modificación en el tamaño y geometría del grupo terminal. Además, existe una diferencia en la energía de activación (~18 kJ mol⁻¹) lo cual indica que se puede modificar la rapidez del proceso de asociación/disociación por cambios en la demanda estérica de los grupos terminales.

El método de aproximación al equilibrio después de la dilución resulta de gran utilidad para la obtención de parámetros cinéticos en el complejo $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$, sin embargo, este método no pudo ser utilizado para obtener datos experimentales del complejo $\{[(O)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$, al llevar a cabo el experimento de dilución no se observan cambios significativos en los valores de absorbancia por disociación del complejo, esto podría indicarnos que el pseudo-rotaxano $\{[(HO)_2OPEtBipi]_2Et\} \subset DSDB24C8\}^{2+}$ se ha convertido en una especie permanentemente entrecruzada por contener grupos terminales voluminosos de naturaleza dianiónica. Este fenómeno aún se encuentra bajo estudio por lo que se realizarán los experimentos pertinentes para la demostración inequívoca de la interconversión pseudo-rotaxano/rotaxano.

Conclusiones

Se obtuvo un complejo interpenetrado que contienen grupos fosfónicos en las terminaciones del eje. Se demostró que las características estéricas y electrostáticas de los grupos fosfónico/fosfonato permiten controlar e incluso detienen el proceso de asociación/disociación en un [2]pseudo-rotaxano. Este trabajo contribuye al conocimiento de nuevos sistemas que pueden ser utilizados para el diseño de dispositivos moleculares que funcionen unidireccionalmente ya que permite modificar barreras cinéticas mediante cambios en el pH efectuándose la interconversión pseudo-rotaxano/rotaxano.

Referencias

- (1) Ashton, P. R.; Baxter, I.; Fyfe, M. C. T.; Raymo, F. M.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2297–2307.
- (2) Affeld, A.; Hübner, G. M.; Seel, C.; Schalley, C. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2877–2890.

- (3) Ragazzon, G.; Baroncini, M.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 70–75.
- (4) Loeb, S. J.; Tiburcio, J.; Vella, S. J.; Wisner, J. a. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 667–680.
- (5) Hoffart, D. J.; Tiburcio, J.; De La Torre, A.; Knight, L. K.; Loeb, S. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 97–101.
- (6) Carrasco-Ruiz, A.; Tiburcio J, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1858–1861.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Contenido

Análisis estadístico de las condiciones de reacción en la síntesis del ácido acetilsalicílico asistida por microondas 1043

Regeneración de aceite lubricante usado 1047

Evaluación de la oxidación de benzaldehído por algunos principios de la metodología verde 1051

Obtención de biodiesel a partir del aceite de *Ricinus communis* asistido por microondas 1055

Valoraciones ácido-base de productos comerciales a semi-escala para apoyar el aprendizaje en alumnos de los primeros semestres de licenciaturas del área Química. 1059

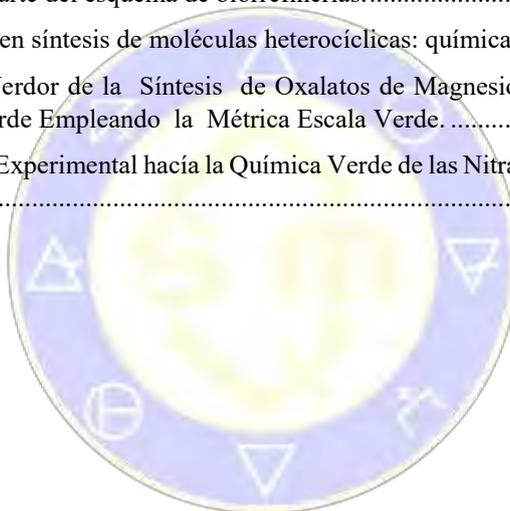
Importancia de la Información para la Recuperación de Residuos de Plata, Generados en el Laboratorio 1063

Evaluación de la cadena de producción del proceso de deslignificación partiendo de residuos lignocelulósicos como una parte del esquema de biorrefinerías..... 1066

Fuentes energéticas alternas en síntesis de moléculas heterocíclicas: química verde..... 1070

Evaluación del Grado de Verdor de la Síntesis de Oxalatos de Magnesio, Calcio y Estroncio, Bajo el Protocolo de la Química Verde Empleando la Métrica Escala Verde. 1076

Rediseño de la Metodología Experimental hacia la Química Verde de las Nitraciones en Anillos Aromáticos PAPIME PE210618..... 1080



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Análisis estadístico de las condiciones de reacción en la síntesis del ácido acetilsalicílico asistida por microondas

Gómez Landaverde Frida Alejandra¹, Ángeles Roldán Alejandra, Castillo Sánchez Alan Antonio, Garay Morán Jesús Roberto, Pioquinto Maqueda Eder, ASESOR: Cortés Ruíz Velasco José Francisco

Resumen

Se realiza un análisis estadístico para establecer las condiciones óptimas de reacción y lograr la máxima eficiencia en la síntesis del ácido acetilsalicílico mediante un acercamiento ambientalmente verde. Es decir, en condiciones libres de disolvente y usando microondas como fuente de activación alterna con fines de docencia. El producto se caracteriza mediante técnicas convencionales de cromatografía de capa fina y punto de fusión.

Introducción

El ácido acetilsalicílico ha sido utilizado por varios autores como modelo educativo. Por ejemplo, Miranda (2011) describe el planteamiento de la síntesis del ácido acetilsalicílico asistido por microondas convencionales. Sin embargo, las condiciones de reacción potencia-tiempo varían en cada propuesta y, por consiguiente, la eficiencia de la reacción. Las condiciones de esta última son reportadas a máxima potencia de acuerdo a cada horno comercial, donde puede variar entre 800 y 1400 w, y tiempos entre 60s y 90s. Partiendo de lo anterior, se plantea determinar las condiciones energéticas óptimas (potencia y tiempo de reacción) con el fin de obtener la mayor eficiencia en la síntesis del ácido acetilsalicílico en un horno de microondas casero con propósitos de aplicación en los laboratorios curriculares del nivel bachillerato. En este nivel, e incluso, en los primeros semestres de la licenciatura, es necesario introducir al alumno en las técnicas básicas de laboratorio para facilitarle el desarrollo de su trabajo experimental. Por lo cual, se seleccionan modelos que puedan abordarse mediante la integración de la teoría y la práctica. Al mismo tiempo, se despierta el interés en el alumno acerca de la importancia de los cálculos estequiométricos y cómo las condiciones de reacción afectan el resultado en una reacción química.

Metodología

1. Colocar 0.1 g de ácido salicílico, 0.2 g (exceso) de anhídrido acético en un matraz Erlenmeyer de 25 mL.
2. Determinar las zonas de incidencia de la radiación con papel filtro y una disolución de CuSO₄. Irradiar la mezcla de reacción variando las condiciones de potencia y tiempo.
3. Agregar 2 mL de alcohol etílico (etanol) caliente.
4. Adicionar un poco de hielo para inducir la precipitación del ácido acetilsalicílico y cristalizar con vacío. Repetir, por lo menos, 5 veces.
5. Determinar el punto de fusión y realizar análisis por CCF (cromatografía de capa fina).
6. Realizar el análisis estadístico de la eficiencia de la reacción.

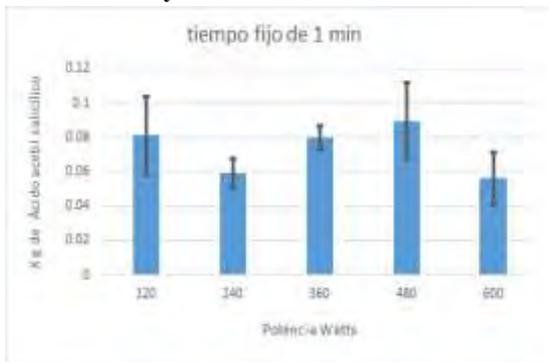
Condiciones de reacción

1. Irradiar durante 1 minuto la mezcla en el microondas variando la potencia del microondas 120 w, 240 w, 360 w, 480 w, 600 w.
2. Determinar, mediante análisis estadístico, desviación estándar y prueba "t" las condiciones de energía (potencia) óptimas en la eficiencia de la reacción.
3. Utilizando la potencia óptima de reacción, irradiar la mezcla variando los tiempos a 1, 2, 3, 4 y 5 minutos.
4. Determinar, mediante análisis estadístico, desviación estándar y prueba "t" el tiempo óptimo en la

¹ Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX. Correo: friphadelpia_14@hotmail.com

eficiencia de la reacción.

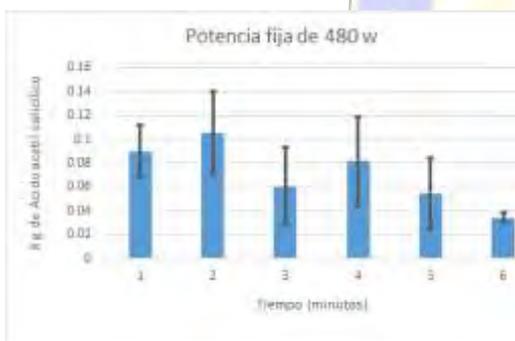
Resultados y discusión



Gráfica 1. Rendimiento del ácido acetilsalicílico a un tiempo fijo de 1 minuto y variando la potencia; se incluye la desviación estándar.

Tabla 1. Prueba t para la validación de las condiciones de reacción, tiempo 1 minuto variando la potencia con grado de libertad 8, 99.9% de confianza.

Comparación de potencias	Diferencia SE	t	Conclusión
120 y 240	0.011001373	1.983389	se acepta
120 y 360	0.010760911	0.131959	se acepta
120 y 480	0.014280686	0.59661	se acepta
120 y 600	0.01248552	2.010329	se acepta
240 y 360	0.004969326	4.105185	se acepta
240 y 480	0.010622382	2.856233	se acepta
240 y 600	0.008048925	0.407508	se acepta
360 y 480	0.010373138	0.958244	se acepta
360 y 600	0.007717007	3.068547	se acepta
480 y 600	0.012152901	2.766418	se acepta



Gráfica 2. Rendimiento del ácido acetilsalicílico a una potencia fija de 480 w y variando el tiempo; se incluye la desviación estándar.

Tabla 2. Prueba t para la validación de las condiciones de reacción con grado de libertad 8, 99.9% de confianza.

Comparación de tiempos	Diferencia SE	t	Conclusión
1 y 2	0.018399125	0.87178059	se acepta
1 y 3	0.017663748	1.63159029	se acepta
1 y 4	0.019503969	0.41324922	se acepta
1 y 5	0.016521199	2.1318066	se acepta
1 y 6	0.10025966	5.52764675	se rechaza
2 y 3	0.021325876	2.10354779	se acepta
2 y 4	0.022873343	1.05362825	se acepta
2 y 5	0.020389581	2.51402914	se acepta
2 y 6	0.015598237	4.58128695	se acepta
3 y 4	0.022286094	0.93152258	se acepta
3 y 5	0.019728538	0.32440316	se acepta
3 y 6	0.014723627	1.80662003	se acepta
4 y 5	0.021391868	1.26964137	se acepta
4 y 6	0.016887333	2.80446897	se acepta
5 y 6	0.013331432	1.51521555	se acepta

Tomando como base la cantidad promedio máxima de ácido acetilsalicílico: 0.10562 g; la cual se obtuvo a una potencia de 480 w y 2 minutos de calentamiento.

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento de la reacción en porcentaje} &= \frac{\text{masa de ácido acetilsalicílico obtenido}}{\text{masa de ácido acetilsalicílico teórico}} \times 100 \\
 &= \frac{0.10562g}{0.1304g} \times 100 = 81\%
 \end{aligned}$$

A potencias mayores de 600 w, se observa evaporación de la mezcla de reacción y su consecuente

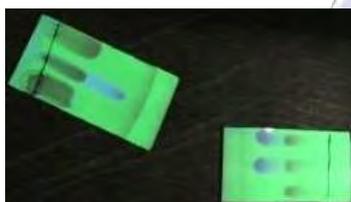
disminución en la eficiencia de la misma. De igual forma, a tiempos mayores de 5 minutos y a una potencia de 480 w, se observa un decaimiento en la cantidad de producto obtenido. (Gráfica 2)

En un primer análisis de la gráfica 1, se aprecia la diferencia en las desviaciones estándar de las diferentes pruebas, lo que llevaría a concluir, en primera instancia, que hay diferencias en los rendimientos de la reacción. Para el caso de la gráfica 2, la diferencia en las desviaciones estándar no es tan evidente, lo que indica que no hay diferencias significativas en los rendimientos de la reacción, con excepción de la prueba a 6 minutos.

Grosso modo, la realización de la prueba t y lo obtenido en las tablas 1 y 2, se concluye que no hay diferencia significativa para la síntesis del ácido acetilsalicílico en el intervalo entre 120 w a 600 w y entre 1 y 5 minutos de calentamiento, ya que la hipótesis nula se acepta.

Utilizando un microondas casero, se logra obtener una eficiencia de reacción del 81% con un intervalo de confianza del 99.9% en comparación con el método convencional por reflujo, reportado en la bibliografía por Bose (1997) de 85%. Es decir, se logró casi el mismo rendimiento con menos energía y en mucho menor tiempo.

La cromatografía a capa fina y los puntos de fusión promedio (132 °C) muestran la obtención del ácido acetilsalicílico con un nivel aceptable de pureza. En muy pocos casos fue necesaria hacer una recrystalización.



Fotografía 1. CCF de la muestra en comparación



Fotografía 2. Cristales de ácido acetilsalicílico obtenidos con una muestra patrón.

Conclusiones

Las condiciones de reacción dependen del equipo a utilizar, ya que en un horno casero la incidencia de la radiación cambia. Sin embargo, determinando estas zonas, los resultados en diferentes hornos caseros son consistentes. A potencias mayores de 600 w, hay pérdida de la mezcla de reacción y, por consiguiente, disminución en la eficiencia. Las condiciones óptimas de reacción para este diseño experimental están entre 120 w y 600 w, y entre 1 y 5 minutos, por lo que se recomienda realizar la prueba a 120 w y 60 s.

Se pueden hacer modificaciones al experimento; por ejemplo, fijar el tiempo a 2, 3, 4 o 5 min y variar la potencia; o bien, fijar la potencia a 120, 240, 360 w y variar el tiempo. Con el análisis estadístico de las condiciones de reacción, se puede orientar la discusión no solo a analizar la estequiometría de la reacción, sino a abordar temas de cinética de reacción y equilibrio químico en el diseño de la actividad experimental.

Bibliografía

Bose A.K, B. K. Banik, N. Lavlinskaia, M. Jayaraman, M. S. Manhas. (1997). *CHEMTECH*. Pp.18-24.

Fentanes Galindo Enrique. (2013). *El quehacer de la Ciencia Experimental. Una guía práctica para investigar y reportar resultados en las ciencias naturales*. México: Siglo XXI.

Miranda Ruvalcaba René. et.al. (2011). *Química Verde Experimental*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Morales, Marina. et.al. (2011). *¿Qué tan verde es un experimento?* Educación Química. Consultado el 06 de noviembre de 2017 en:

http://www.quimicageneralpapimeunam.org.mx/ Acceso_alumnos_archivos/Que_tan_verde_es_un_experi

[mento.pdf](#), México. Pp. 240-248

Sosnik, A., Gotelli, G. (2015). *Aplicaciones de la tecnología de radiación de microondas en la síntesis de biomateriales*. Consultado el 09 de diciembre de 2017 en: <http://hdl.handle.net/10316.2/36871> de Imprensa da Universidade de Coimbra.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Regeneración de aceite lubricante usado

José Carlos Velasco Calderón ^{1*}, M. n C. Arturo Antonio García Figueroa ¹, Dr. Jesús Gracia Fadrique ¹

¹ Laboratorio 310 F Superficies Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria 04510 Ciudad de México, CDMX, México.

*A quién dirigirse en la correspondencia, email: jvelasco.iq@gmail.com

En este proyecto se presenta una metodología para la regeneración del aceite lubricante usado empleando la termodinámica de los diagramas de fase aceite usado-mezcla de disolventes determinando las regiones características. Estas regiones están determinadas por dos diferentes metodologías, la primera involucra un par inmiscible para la búsqueda de regiones de tres fases que indican la remoción de contaminantes en el disolvente en el que es inmiscible el aceite; y la segunda determinada por una mezcla de solventes miscibles con el aceite buscando regiones de precipitación total. Para determinar la eficiencia de cada metodología se realizaron pruebas de viscosidad, densidad, punto flash así como número de ácido.

Introducción

La gran cantidad de aceite lubricante que es producido por año incrementa con el tiempo. Después de su vida útil es considerado como un desecho peligroso por el alto contenido de contaminantes debido a la degradación térmica que sufre y la presencia de productos de combustión. La disposición irresponsable de este residuo acaba con la flora y fauna marina y contamina grandes extensiones de agua. Sin embargo, el aceite lubricante usado contiene en gran proporción una base de hidrocarburos útiles para generar un nuevo lubricante separando los contaminantes que lo degradan. Esta propuesta no solo es favorable con el cuidado del medio ambiente, si no que puede ser factible económicamente. Se tienen como precedentes varios procesos que se han utilizado para este fin, sin embargo, debido al gasto energético terminan por ser económicamente inviables.

Deshidratación de aceite lubricante usado

Como primera etapa el aceite se somete a deshidratación para retirar agua y trazas de gasolina que éste pueda contener. Se considera importante la remoción del agua debido que puede afectar al proceso de extracción disminuyendo su efectividad.

Se hace un estudio comparando una destilación simple a presión atmosférica a una temperatura no mayor a 210°C respecto a destilar a presión de vacío a la misma temperatura utilizando una bomba de vacío que alcanza los 25 mmHg. *Fig 1.* El destilado obtenido fue sometido a pruebas de densidad, tensión superficial e índice de refracción. Dichas pruebas indican que la mayor parte del destilado es agua por lo que la deshidratación se considera exitosa. Los rendimientos de ambas destilaciones son muy diferentes, la destilación simple tiene un rendimiento de aproximadamente el 3 % masa mientras que la destilación al vacío presenta un rendimiento alrededor del 15 % masa.

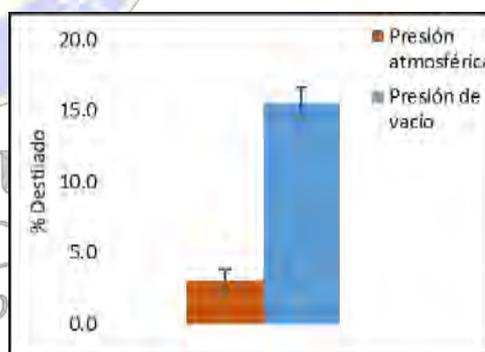


Figura 1 Rendimiento de destilación en porcentaje masa

Cálculo de parámetro de solubilidad y pruebas de solubilidad entre disolventes y aceite lubricante

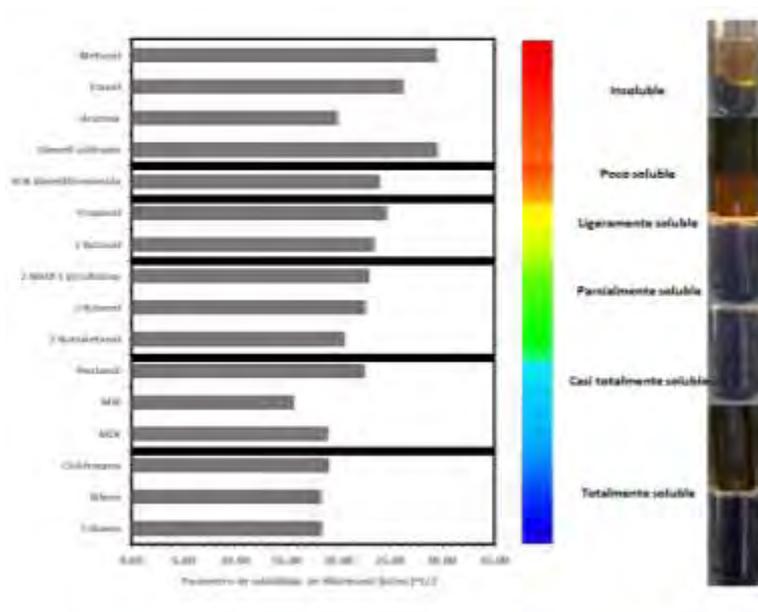


Figura 2 espectro de solubilidad entre disolventes y aceite lubricante

Para elegir cuales serían la mezcla de disolventes que se usaría para la extracción de contaminantes se utilizó el parámetro de solubilidad de Hildebrand. Este parámetro calcula un valor que indica el grado de interacción entre las moléculas de un mismo solvente, de otro modo se puede catalogar como un valor que indica la energía cohesiva de un material. El parámetro de solubilidad de Hildebrand se calcula con el siguiente modelo:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

Donde ΔH_v es la entalpía de vaporización del disolvente, V_m el volumen molar del disolvente, R la constante de gas ideal, T la temperatura a la cual se encuentra el sistema.

Para el cálculo de V_m se utilizó un modelo para calcular la densidad en función de la temperatura de la siguiente manera:

$$\rho = AB^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n}$$

Donde AB y n son constantes características de cada sustancia, T_c temperatura crítica del disolvente y T la temperatura a la cual se encuentra y de este modo obtener el valor del parámetro de solubilidad a diferentes temperaturas.

Otra prueba que se realizó es de solubilidad entre el aceite nuevo y usado con los 16 diferentes solventes estudiados. En estos sistemas se estudió el comportamiento a 3, 5 días e inmediatamente, para observar en que sistemas existía segregación y cuáles se mantenían estables Fig 2. Con estas pruebas se determinan los disolventes que se utilizan para la extracción.

Elaboración de diagramas ternarios de fases

Se utiliza el conocimiento que se tiene sobre termodinámica de mezclas líquidas para poder regenerar el aceite, logrando que éste adquiera nuevamente sus propiedades mediante la técnica de extracción líquido-líquido con una mezcla de solventes y agentes de actividad

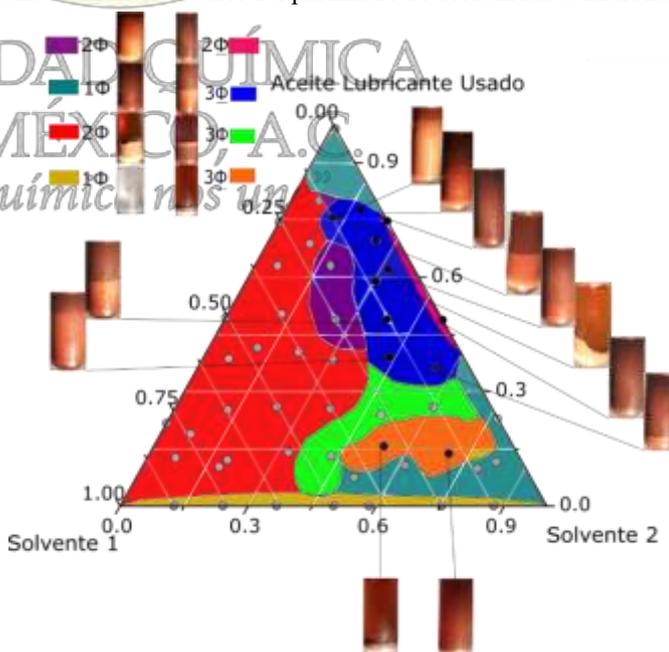


Figura 1 Diagrama ternario con zonas que presentan distintos tipos de segregación. Donde ϕ indica fase y $_$ indica que en esa zona existen sólidos sedimentados.

superficial retirando los contaminantes que lo degradan como partículas metálicas producidas por el desgaste de motor, así como combustible que se encuentre en la mezcla de aceite lubricante. La propuesta experimental es generar los sistemas ternarios correspondientes e identificar zonas características que indiquen la concentración adecuada de cada componente del sistema ternario para la remoción de contaminantes *Fig 3*.

Pruebas de viscosidad, densidad, punto flash y número de ácido

Se someterá el aceite usado, nuevo y regenerado a técnicas para medir ciertas propiedades que nos permitan evaluar su calidad. Las cuatro propiedades que se miden en el proyecto son:

- Viscosidad a diferentes temperaturas
- Densidad a diferentes temperaturas
- Punto flash
- Número de ácido



Para la determinación de viscosidad se utilizó la norma D445 ASTM para determinación de viscosidad cinemática de productos líquidos

de petróleo midiendo el tiempo de flujo de un volumen determinado de un líquido a una cierta temperatura mediante un viscosímetro de vidrio calibrado usando “flujo gravitacional”, específicamente se utilizó un viscosímetro tipo Canon-Fenske No. 300 debido al intervalo de viscosidad que presenta tanto el aceite usado como el nuevo. La temperatura para la determinación de viscosidad fue controlada mediante un baño de temperatura *Fig 4*. La determinación se hizo a 30, 50 y 70 °C, en todas las temperaturas el aceite usado presenta una mayor viscosidad que el aceite nuevo. Se pretende que los valores de viscosidad del aceite regenerado se encuentren dentro de este intervalo, observando una tendencia asemejándose a el perfil de viscosidad del aceite nuevo.

El equipo que se ha utilizado para la determinación de densidad es un densímetro de tubo oscilante, el cual tiene una alta precisión dando hasta 5 cifras significativas en los valores de densidad. La prueba se hace a tres diferentes temperaturas de acuerdo con las limitaciones del equipo las cuáles son 20, 30 y 40°C. Los resultados muestran que el aceite contaminado presenta una mayor densidad que el aceite nuevo, debido por agua y partículas sólidas como óxidos que puede contener. Esta prueba sirve para saber el grado de regeneración que tenga el aceite sometido al proceso de extracción.

El punto flash es una prueba que mide la tendencia de una muestra para generar una flama bajo condiciones controladas, indica la posible presencia de materiales altamente volátiles y flamables en un material relativamente no flamables. Para este proyecto el punto flash sirve para saber si existe presencia de gasolina o algunas otras sustancias contaminantes que disminuya el punto flash del aceite lubricante. Esta prueba se basa en la norma D 92 ASTM para el método estándar para punto flash por medio del equipo Cleveland Open Cup. Los resultados muestran una gran diferencia entre el punto flash del aceite usado de 140.1 °C y el aceite nuevo de 207.1 °C. El cálculo del número de ácido es una prueba común en la industria de la lubricación. Los productos del petróleo usados o nuevos pueden contener constituyentes como aditivos o productos de degradación que se generan por el mismo uso como productos de la oxidación. La relativa cantidad de estos agentes puede ser determinada por esta prueba. El protocolo se diseñó con base a la norma D 974 ASTM como método estándar para la titulación para número de ácido y base por medio de color. Los valores de número de ácido para el aceite nuevo y el aceite usado generaron un intervalo amplio entre ellos debido que los valores son 15.3 y $1.77 \frac{\text{mg NaOH}}{\text{g}}$ respectivamente. Esta prueba será de suma importancia para determinar el grado de remoción de óxidos durante el proceso de regeneración. *Fig 5*

muestra que las propiedades de viscosidad y densidad del aceite regenerado tienen un grado de regeneración con respecto a las propiedades del aceite utilizado.

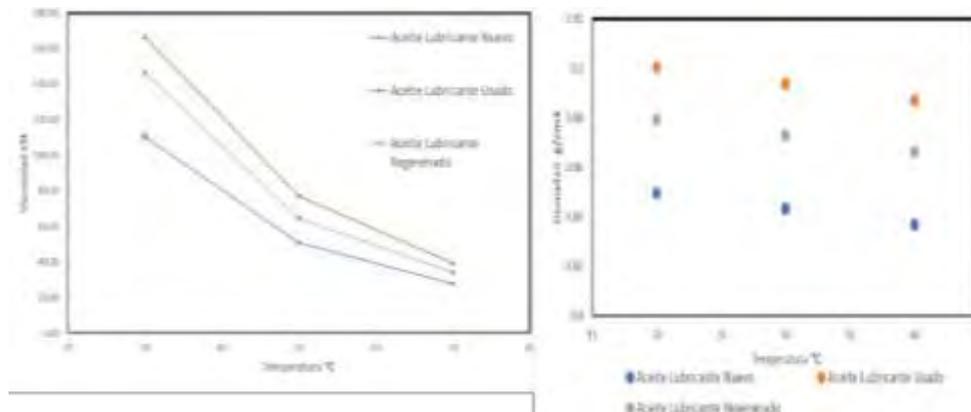


Figura 5 Valores de viscosidad y densidad que muestran una regeneración del aceite después del proceso.

Bibliografía

Charles M. Hansen, 25 Mayo 2004, 50 Years with solubility parameters past and future, ELSIEVER, 77-84.

Rashid Abro, Xiaochun Chen, Khanji Harijan, Zulifqar A. Dhakan, Muhammad Ammar, 19 Junio 2013, A Comparative Study of Recycling of Used Engine Oil Using Extraction by Composite Solvent, Single Solvent, and Acid Treatment Methods, Hindawi.

S.O.Ogbeide, 24 Febrero 2010, An Investigation to the Recycling of Spent Engine Oil, Journal of Engineering Science and Technology Review, 32-35.

Ancaelena Eliza STERPU, Anca Juliana DUMITRU, Mihai Florinel POPA, 2012, Regeneration of used engine lubricating oil by solvent extraction, Versita, 149-154.

Jesusa Rincón, Pablo Cañizares, María Teresa García, 2005, Regeneration of Used Lubricant Oil by Polar Solvent Extraction, 4373-4379.

Saeed M. Al-Zahrani, meilana Dharma Putra, 5 Septiembre 2012, Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques.

Carl L. Yaws, CHEMICAL PROPERTIES Handbook, McGraw-Hill HANDBOOKS.

Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru L Razi, Luqman C. Abdullah, Said S.E.H. Elnashie, Alireza Pendashteh, 13 Junio 2016, Demulsification techniques of water in oil and oil in water emulsions in petroleum industry, ELSEVIER.

P.M.James, C. Jenson, G. Mageshwaran, G Britto Joseph, Experimental process of re refining used lubricating oil (straight or branched paraffinic synthetic oil) by vacuum distillation and extraction through additives, Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences.

Doaa L. Osman, Sayed K. Attia, Afaf R. Taman, 30 Mayo 2017, Recycling of used engine oil by different solvent, ELSEVIER.

John M. Prausnitz, Rüdiger N. Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Azevedo, Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases, Prentice Hall. 3rd edition.

ASTM D92-02b Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.

ASTM D445-65 Standard Test Method for Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (Kinematic and Dynamic Viscosities)

ASTM D974-04 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color Indicator Titration.

Evaluación de la oxidación de benzaldehído por algunos principios de la metodología verde

José Manuel Grano Fernández¹, Gabriela de Jesús Soltero Reynoso¹.

¹Universidad de Guadalajara. CUCEI. Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421; Guadalajara Jalisco, México, C.P. 44430. manutrebolgreen@hotmail.com

En este proyecto se lleva a cabo la evaluación de la reacción de oxidación del benzaldehído por algunos principios de la metodología verde empleando el reactivo oxidante de nombre comercial Oxone como alternativa al uso de los metales de transición tales como sales de dicromato. Se muestra la metodología empleada para generar dicha reacción y su posterior adaptación al reactor de síntesis de escala de laboratorio denominado monowave 50. El desarrollo del método se realiza con la finalidad de sustituir a las sales de cromo cuyo impacto ambiental es negativo y es sustituido por el reactivo Oxone el cual es accesible y considerado verde, de igual manera se introduce el uso del reactor monowave 50 con el objetivo de reducir los tiempos de reacción así mismo generar un ahorro de energía y evaluar que tan verde resulta el experimento.

Introducción

^[1]El uso de especies peligrosas de cromo (VI) en procesos químicos plantea graves riesgos ambientales que tienen un impacto considerable en el ciclo de vida, y el procesamiento de mezclas de desechos de metales pesados y solventes contaminados, que es costoso y debe hacerse correctamente. Las preocupaciones económicas y ambientales han provocado una intensa investigación para desarrollar métodos más ecológicos y más eficientes en cuanto a átomos que empleen oxidantes limpios para realizar esta transformación. ^[2]El uso de Oxone como reactivo oxidante ha crecido rápidamente la última década, debido a su fácil manejo, estabilidad, de naturaleza no tóxica y bajo costo. La utilidad del Oxone ha sido demostrada en una gran variedad de transformaciones oxidativas de muchos compuestos que contienen heteroátomos. ^[3]El presente método es atractivo, ya que a diferencia de la mayoría de las metodologías que utilizan Cr, Mn, Ru u otros óxidos de metales de transición, el reactivo benigno para el medio ambiente Oxone media estas oxidaciones altamente eficientes. ^[4] Se trabaja en un dispositivo técnicamente simplificado que utiliza un recipiente de microondas Pyrex sellado estándar de 10 mL como entorno de reacción y permite un calentamiento y enfriamiento rápidos de las mezclas de reacción a 250°C y 20 bar de presión a velocidades similares a las logradas con microondas. En este trabajo se realizó la oxidación del benzaldehído por medio de Oxone para obtener ácido benzoico como producto principal y se evaluó mediante la escala Likert, también se compara con la metodología reportada donde se usa reflujo.

Metodología

Para la evaluación del método se lleva a cabo ^[5]mediante la escala numérica tipo Likert (1–10). La herramienta de evaluación incluye entonces el código de colores y la escala tipo Likert que va de totalmente café (1) a totalmente verde (10), y que de manera ponderal indica cuál es el grado de acercamiento al protocolo de la Química Verde.

Se desarrolló la siguiente metodología para la adaptación al reactor de síntesis monowave 50:

^[6]Se añadieron benzaldehído (1,0 g, 9,4 mmol), Oxone (FW = 614,8 g mol⁻¹, 7,25 g, 11,8 mmol), y agua (25 ml) a un matraz de fondo redondo de 50 mL equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación. A continuación, el matraz se bajó cuidadosamente a un baño de agua que se mantiene entre 70 - 80°C y se dejó en agitación a esa temperatura durante 75 minutos, tiempo durante el cual el Oxone se disolvió completamente y la mezcla de reacción se volvió marrón claro. Después del período de reflujo, sin desmontar el condensador, el matraz se enfrió en un baño de hielo durante 15-20 minutos. El ácido benzoico precipitado contaminado con sales de potasio se filtró con ayuda de una bomba de vacío y se lavó bien con agua helada (20-30 mL). El producto bruto así obtenido se secó al aire y se pesó. El rendimiento promedio del producto crudo varió de 70-93%. La recristalización del producto crudo del agua caliente dio ácido

benzoico puro, que se funde fuertemente a la temperatura esperada de 121-122 °C. Los espectros de 1H RMN del producto bruto indicaron que la pureza del producto aislado era superior al 90%, siendo el aldehído de partida el único contaminante.

Adaptación de la metodología al reactor de síntesis Monowave 50:

Se añadieron benzaldehído (0.5 g, 4.7 mmol), Oxone (FW = 614,8 g mol⁻¹, 2.5625 g, 4.168 mmol), y agua (6 mL) a un tubo de ensayo de 6 mL del equipo monowave 50 y una barra de agitación. Se seleccionaron parámetros de reacción (rampa de temperatura 3 min a 110°C, tiempos de reacción 12 min a 110°C, enfriamiento 50°C, y agitación a 800 rpm) y se introdujo el tubo al reactor de síntesis. Al terminar la reacción dentro del reactor el tubo se enfrió en un baño de hielo durante 15-20 minutos. El ácido benzoico precipitado contaminado con sales de potasio se filtró con ayuda de una bomba de vacío y se lavó bien con agua helada (10-15 mL). El producto bruto así obtenido se secó al aire y se pesó.

Resultados

Evaluación del acercamiento verde del proceso

Ésta se determina mediante la sumatoria de todas las evaluaciones realizadas (63) la cual se divide entre el total de eventos realizados (8); es conveniente hacer notar que las cantidades empleadas en este proceso son muy pequeñas, ubicándolo por ello dentro de la semi-microescala; por todo lo anterior la evaluación respectiva para este proceso corresponde a un muy buen acercamiento verde (8).

Reacción General

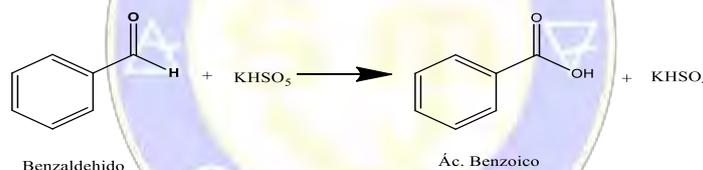


Figura 1. Oxidación de Benzaldehído mediante el reactivo oxidante Oxone®



Figura 2. Diagrama de flujo del experimento Oxidación de aldehídos aromáticos usando Oxone y el reactor de síntesis monowave 50

Siguiendo los pasos, conforme al diagrama de flujo (figura 2), se presenta a continuación la evaluación del proceso (tabla 1).

Tabla 1 Evaluación del experimento Oxidación de aldehídos aromáticos usando Oxone y el reactor de síntesis Monowave 50

Paso a	Se emplea agua como disolvente considerado verde por excelencia (Anastas y Warner, 1998). En consecuencia, este paso es conveniente calificarlo como totalmente verde (10) en relación al principio 5. Se emplea un oxidante alterno (Oxone) por lo que este punto se considera oportuno evaluar al principio 12 dado que el oxidante tiene un fácil manejo, estabilidad, de naturaleza no tóxico y bajo costo es adecuado calificar al principio 12 como muy buen acercamiento verde (1).
Paso b	Aplica un buen diseño de la eficiencia energética, ya que se realiza el proceso con un método alterno de activación de la reacción. Debido a que se emplean condiciones térmicas por tiempos cortos, este paso, con respecto al principio 6, se aprecia como muy buen acercamiento verde. (8).
Paso c	El enfriamiento se realiza a temperatura ambiente o mediante baño de hielo, por lo que este paso es adecuado evaluarlo con gran acercamiento verde (9) en cuanto a los principios 6 y 5.
Paso d	Para la filtración y lavado del compuesto de interés se emplea agua, disolvente considerado verde por excelencia (Anastas y Warner, 1998); sin embargo, se deben considerar los residuos generados. En consecuencia, este paso es conveniente calificarlo como totalmente verde (10) en relación al principio 5. La economía atómica (Lancaster, 2002) es de 29.06%, lo que implica que se considere, para el principio 2, totalmente café (1).
Paso e	Como residuos tenemos la formación de sales de potasio (K_2SO_4 y $KHSO_4$) inocuas formadas como subproductos también mejora el aspecto ecológico del procedimiento. En consecuencia, este paso es conveniente calificarlo como un muy buen acercamiento verde (8) en relación al principio 1.
Paso f	Sólo se determina el punto de fusión y rendimiento, actividad para la que puede considerarse que no es aplicable ningún principio.

Conclusiones

Este trabajo fue el resultado de un trabajo de adaptación del experimento ya que se modificaron tiempos y cantidades para llevar a cabo la reacción en el reactor monowave 50 dicho desarrollo y metodología se describe en el trabajo de “Ensayos en la implementación de metodología verde en el proceso de oxidación del benzaldehído”. Mediante la reacción de oxidación estudiada se puede establecer que el reactivo Oxone presenta una capacidad oxidante de carácter verde por lo que su uso es altamente recomendado en este tipos de reacciones, el reactor de síntesis monowave 50 nos permite disminuir los tiempos de reacción de una manera significativa generando el ahorro energético deseado. A través de esta escala que permite evaluar nuestra experimentación nos indica el avance hacia una metodología más verde para adaptar las prácticas de laboratorio. El personal del laboratorio debe tener capacitación para abordar la metodología verde dentro del laboratorio con el fin de integrar y fomentar este tipo de técnicas, para la generación de nuevas prácticas con un acercamiento verde. El alumno tiene la responsabilidad profesional del avance del conocimiento científico y naturaleza preocuparse de la salud y bienestar de sus compañeros, comunidad y comprender y anticiparse a las consecuencias en el trabajo de laboratorio para evitar el daño ambiental en la medida de lo posible.

Referencias

Gonzales Nuñez M.E., Mello R., Olmos A., Acerete R., Asensio G. (2006). Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with $\text{CrO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ in Supercritical Carbon Dioxide . J. Org. Chem., 2006, 71 (3), pp 1039–1042

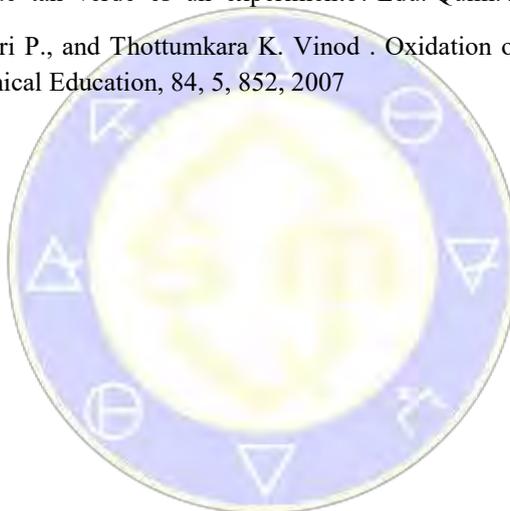
Stergiou A., Bariotaki A., Kalaitzakis D., Smonou I. (2013) Oxone-Mediated Oxidative Cleavage of β -Keto Esters and 1,3-Diketones to α -Keto Esters and 1,2-Diketones in Aqueous Medium. The Journal of Organic Chemistry 2013 78 (14), 7268-7273

Travis B. R., Sivakumar M., Olatunji Hollist G., Borhan B. (2003). Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Ester with Oxone. Org. Lett., 2003, 5 (7), pp 1031–1034

Obermayer D., Znidar D., Glotz G., Stadler A., Dallinger D., Kappe O. (2016). Design and Performance Validation of a Conductively Heated Sealed-Vessel Reactor for Organic Synthesis The Journal of Organic Chemistry 2016 81 (23), 11788-11801

Miranda, R. (2011) ¿Qué tan verde es un experimento? Edu. Quim. 22, 214-248.

Gandhari R., Maddukuri P., and Thottumkara K. Vinod . Oxidation of Aromatic Aldehydes Using Oxone. Journal of Chemical Education, 84, 5, 852, 2007



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Obtención de biodiesel a partir del aceite de *Ricinus communis* asistido por microondas

Hannia Janet López Ángeles¹, Alejandra Pérez Ángeles¹, José Roberto Contreras Bárbara¹, Keops Xeki García Galván¹, Alberto Aristeo Domínguez¹, Oscar R. Suarez Castillo², Macaria Hernández Chávez³, Rogelio Cuevas García⁴.

¹Tecnológico Nacional de México/I. T. Atitalaquia.

²Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México.

³Laboratorio de Química, UPIIH, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad del Conocimiento y la Cultura, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México.

⁴Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

e-mail: contreras@itatitalaquia.edu.mx

El consumo acelerado de los combustibles fósiles proyectan su inminente agotamiento y demandan la búsqueda de fuentes renovables de energía como los biocombustibles. Actualmente estos combustibles provenientes de aceites no comestibles presentan mejor calidad en la combustión en los motores diesel. En este trabajo se realizó la extracción de aceite de semilla de *Ricinus communis* originaria del Valle del Mezquital Hgo., utilizando el método Soxhlet y usando como disolvente, etanol anhidro. Las reacciones de transesterificación se apoyaron con radiación de microondas. Las muestras se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear de protón. Los resultados indicaron que la reacción de transesterificación alcanza un rendimiento del 93 %.

Introducción

Ante un agotamiento inminente de los combustibles fósiles que actualmente mueven el mundo, tales como la gasolina, turbosina y diésel, se están buscando nuevas alternativas renovables como los biocombustibles provenientes de aceites de semillas no comestibles y que además no comprometen la seguridad alimentaria del país, que no involucren un cambio drástico en el diseño de los motores de combustión interna y el biocombustible obtenido de semillas como el de *Ricinus communis* parece ser una alternativa viable. Aunado a este problema, en la actualidad nuestro planeta enfrenta serios problemas de contaminación ambiental atribuidos principalmente al uso irracional y excesivo de los combustibles fósiles, ya que la producción de la energía que se necesita para desarrollar la vida cotidiana de la sociedad está basada en el petróleo (Sharma, Singh y Upadhyay, 2008).

El biodiesel puede definirse como ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga provenientes de una materia prima renovable, tales como aceites vegetales o grasas animales. Estos aceites o grasas se someten a una reacción de transesterificación usando como catalizador metóxido de sodio (MeONa) y metanol (MeOH) para producir glicerol y los ésteres de metilo correspondientes que forman el biodiesel. El uso de un sistema de microondas en el laboratorio proporciona una entrada en la síntesis, enfocada a la química verde (Zovinka y Stock, 2010) y (Varma, 2002). Algunas ventajas del uso de la radiación de microondas en las reacciones químicas son: disminuir tiempos de reacción, obtener rendimientos altos, evitar la formación de subproductos, y disminuir los procesos de purificación (Lidström, 2001).

Perin y col. (2008) llevaron a cabo la transesterificación de aceite de ricino utilizando catálisis ácida ($\text{SiO}_2/50\% \text{H}_2\text{SO}_4$) o catálisis básica ($\text{Al}_2\text{O}_3/50\% \text{KOH}$) bajo calentamiento convencional y radiación de microondas, siendo esta última técnica la que dio los mejores resultados en cuanto a tiempos y rendimientos de reacción (Tabla 1). Sin embargo, la transesterificación implica condiciones severas y su metodología resulta poco reproducible ya que utilizan un horno de microondas casero (Panasonic modelo, Píccolo NN-S42BK).

Tabla 1. Transesterificación del aceite de ricino bajo diferentes condiciones de reacción.

Entrada	Catalizador	Tiempo	Condiciones de reacción	Rendimiento (%)
1	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄	48 h	Agitación/t.a.	78
2	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄	3 h	Agitación/60 °C	95
3	SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄	30 min	M.O. (40 W)	95
4	Al ₂ O ₃ /50% KOH	1.5 h	Agitación/t.a.	95
5	Al ₂ O ₃ /50% KOH	1h	Agitación/60 °C	95
6	Al ₂ O ₃ /50% KOH	5 min	M.O. (40 W)	95

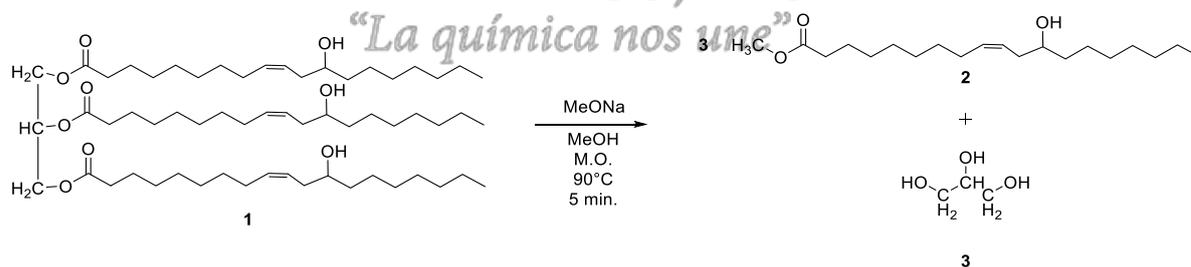
Experimental

La semilla de *Ricinus communis* se recolectó en las plantas silvestres de la región del Valle del Mezquital Hgo. Las semillas con cáscara se secaron al sol, se pelaron, trituraron y molieron. La extracción del aceite se realizó a 80 °C, en un equipo Soxhlet utilizando como disolvente etanol anhidro y equipado con un cartucho de celulosa, la masa de la semilla fue de 80 g, el número de ciclos fue de 12. El etanol se recuperó del producto por destilación. El procedimiento de desgomado se realizó a 100 °C adicionándole al aceite 5 % de agua desionizada y por un tiempo de 2 h.

Habiendo analizado información de las reacciones de transesterificación, las cuales se llevaron a cabo fácilmente con el uso de radiación de microondas (Gedye, 1986), se decidió explorar el uso de esta metodología para llevar a cabo la obtención de biodiesel. Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de transesterificación del aceite de *Ricinus communis* (1) (Esquema 1), mediante el uso de radiación de microondas, para la obtención del éster metílico 2, se realizaron reacciones a 60 minutos, 30 minutos, 15 minutos y 5 minutos en un horno de microondas monomodal.

Resultados

Los resultados obtenidos de la transesterificación del aceite de *Ricinus communis* bajo diferentes condiciones de reacción se muestran en la tabla 2. Los espectros de RMN del triglicérido y del producto de reacción se muestran en la figura 1. En el cual se confirma que la reacción de transesterificación se llevó a cabo debido a que las señales del fragmento glicerol desaparecen en el espectro de RMN de protón del producto de reacción. Así mismo se obtuvo el espectro de IR (Figura 2) del éster 2 en el cual se observa la aparición de la banda en 1437.5 cm⁻¹ que corresponde a la flexión asimétrica del grupo CH₃, así como la aparición de la banda en 1198.4 cm⁻¹ que corresponde al grupo C-OCH₃, por otro lado, la banda que corresponde al grupo carbonilo se mantiene en 1743.4 cm⁻¹, así mismo la banda en 1097.5 cm⁻¹ que corresponde al grupo O-CH₂-C del fragmento del triglicérido desaparece, con lo cual se puede confirmar la obtención del éster 2.



Esquema 1. Reacción de transesterificación del aceite de *Ricinus communis* (1).

Tabla 2. Transesterificación del aceite de *Ricinus communis* bajo diferentes condiciones de reacción

Entrada	MeONa	Tiempo	Condiciones de reacción	Rendimiento (%)
1	1 equiv	60 min	M.O. (25 W)/60 °C	90
2	1 equiv	30 min	M.O. (25 W)/60 °C	90
3	2 equiv	15 min	M.O. (25 W)/90 °C	93
4	2 equiv	5 min	M.O. (25 W)/90 °C	93

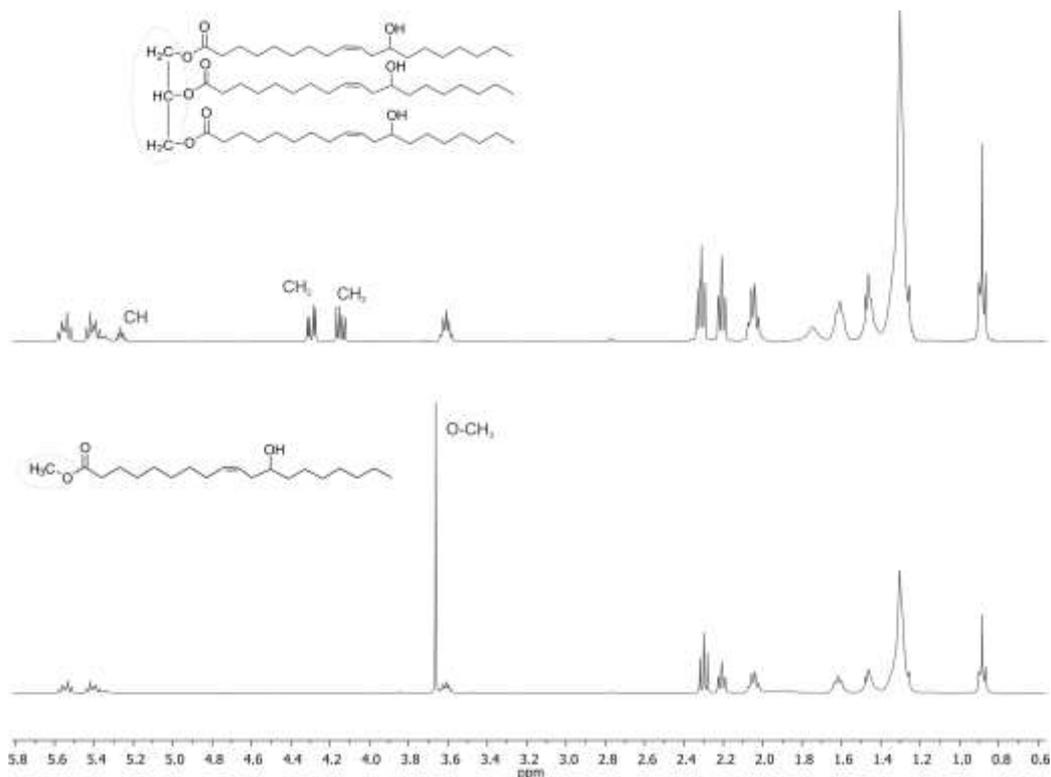


Figura 1. Espectros apilados de RMN de ^1H en CDCl_3 del triglicérido **1** y el éster **2**.

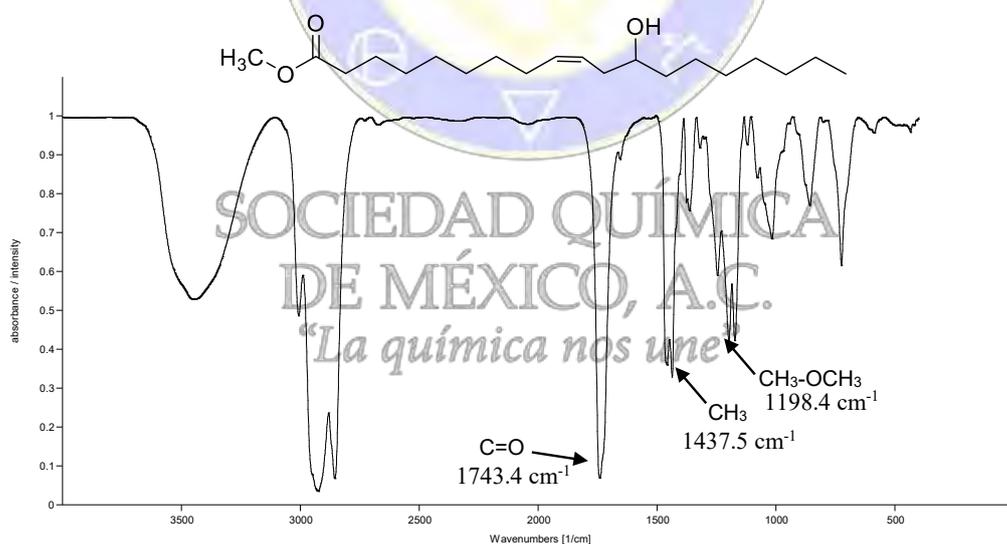


Figura 2. Espectro de IR del compuesto **2** mostrando las bandas características del fragmento éster.

Conclusiones

Se logró realizar la reacción de transesterificación del aceite de *Ricinus communis* asistida con radiación de microondas como se pudo constatar por la técnica de RMN de ^1H por la aparición de la señal intensa de los protones metílicos del éster y la desaparición de los protones metilénicos del triglicérido. Además se corroboró con la técnica de espectroscopia infrarroja al obtenerse la banda que corresponde al grupo $\text{C}-\text{OCH}_3$ del éster y la desaparición de la banda del fragmento del triglicérido, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$. Por lo tanto la

radiación con microondas es viable para realizar las reacciones de transesterificación del aceite de *Ricinus communis* y a tiempos de reacción cortos.

Bibliografía

1. Sharma Y. C., Singh B., Upadhyay S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, 87, 2355-2373.
2. Zovinka E. P. y Stock A. E. (2010). Microwave Instruments: Green Machines for Green Chemistry? *Journal of Chemical Education*, 87, 350-352.
3. Varma, R. S., (2002). Advances in Green Chemistry: *Chemical Syntheses Using Microwave Irradiation*; AstraZeneca Research Foundation, Kavitha Printers: Bangalore, India.
4. Lidström P., Tierney J., Wathey B. and Westman J., (2001). Microwave Assisted Organic Synthesis - A Review, *Tetrahedron*, 57, 9225.
5. Perin G., Álvaro G., Westphal E., Viana L. H., Jacob R. G., Lenardao E. J., D'Oca M. G., (2008). Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation, *Fuel*, 87, 2838-2841.
6. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* 27, 279–282.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Valoraciones ácido-base de productos comerciales a semi-escala para apoyar el aprendizaje en alumnos de los primeros semestres de licenciaturas del área Química.

Botello-Pozos Julio César, Pérez-Damián Guillermina, Jaramillo-Alcantar Adriana, Morales-Galicia Marina Lucia*

Sección de Ciencia Básica. Departamento Ciencias Químicas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), Av. 1° de Mayo s/n, Sta. María las Torres, Cuautitlán Izcalli, C.P. 54740 Estado de México, México

*ianglpdg@hotmail.com

Resumen

Los profesionales de la química se enfrentan en muchas ocasiones a la tarea de implementar, desarrollar, evaluar y diseñar procesos que involucren un menor consumo de insumos; traduciendo lo anterior a un ahorro de presupuestal. Gran variedad de procesos industriales involucra la aplicación de equilibrios ácido-base; ya sea de forma directa o en etapas que encaminan al producto final. La principal desventaja de la aplicación del conocimiento teórico dentro de ambientes controlados y diseñados específicos al tema (es decir un laboratorio escolar) es la pérdida de perspectiva al limitar al alumno a encontrar vías alternas con el fin de solucionar un problema; experiencia valiosa y necesaria requerida día con día en el ambiente laboral.

Se propone que el alumno incurra en la realización de valoraciones en pequeña escala, por lo que en el presente trabajo, se llevaron a cabo, inicialmente, valoraciones como se indica en la literatura y se realizó la disminución de los volúmenes de alícuota hasta que el fenómeno sea aún observable y la manipulación, manejo de materiales y reactivos sea posible y permita que el alumno adquiera las habilidades prácticas necesarias. Con ello se pretende optimizar los recursos en el laboratorio, generar mínimas cantidades de residuos en cada experimento, y obtener resultados similares a los referidos por la química tradicional.

Palabras clave: Valoraciones, acidez, basicidad.

Introducción.

Gran parte de las sustancias que empleamos en nuestra vida diaria (limpiadores, baterías alcalinas, etc.) o ingerimos (vinagre, vino tinto, jugo de limón, etc.) involucran de forma implícita un equilibrio ácido-base, por lo que interactuamos con un sin número de sustancias de origen natural o sintético, con características de este tipo.

En las determinaciones de analitos con características ácido-base, el profesional de la química juega un papel importante, el cual radica no sólo en sus conocimientos sino además en la adecuada implementación y selección del método para la cuantificación del sistema. Una de las técnicas más empleadas para la determinación de este tipo de especies son las valoraciones volumétricas que ofrecen la ventaja de ser rápidas y con requerimientos relativamente sencillos de material, por lo que el aprendizaje de éstas es significativo para el estudiante de licenciatura del área Química.

Sí bien las bases teóricas adquiridas por los estudiantes del área química son lo bastantes buenas como para generar resultados de calidad, tenemos que considerar que se adquieran las habilidades en el trabajo experimental, así como desarrollar la capacidad para adaptar técnicas a las condiciones de laboratorio u optimizarlas de acuerdo a las necesidades del proceso, buscando además un menor impacto ambiental, implicando en ello la selección y consumo de reactivos, rendimiento, material empleado y algunas veces consumo energético requerido.

Método y materiales

El presente trabajo se enmarcó en el escalado de valoraciones ácido base de siete productos comerciales, naturales y alimenticios, para la disminución de cantidades de reactivos empleados (Tabla 1). Para ello, se consideraron las técnicas de análisis descritas en la literatura (4-8).

Tabla 1. Productos y materiales empleados en la experimentación.

Productos
<ul style="list-style-type: none"> • Limpiador de baño • Limpiador de cocina • Jugo de limón • Vino tinto • Crema ácida • Líquido para batería de auto • Ácido muriático

Las características de las sustancias valorantes, como: concentración y estandarización, así como la determinación del indicador de punto final de valoración se establecieron con relación al analito a cuantificar. Cabe mencionar que, para la disminución de cantidades (escalado en lo subsecuente) se consideró la conservación de las peculiaridades de las reacciones, el material de laboratorio empleado y la adquisición de habilidades y destrezas necesarias en el trabajo de laboratorio.

Procedimiento

A manera de ejemplificar, se describe el procedimiento general para la determinación de la acidez en vino, considerada a partir de ácido tartárico en la Figura 1. La valoración para cada producto comercial se realizó al menos por triplicado, para verificar su replicabilidad. El porcentaje de acidez o basicidad se efectuó con base en el Principio de Equivalencia.

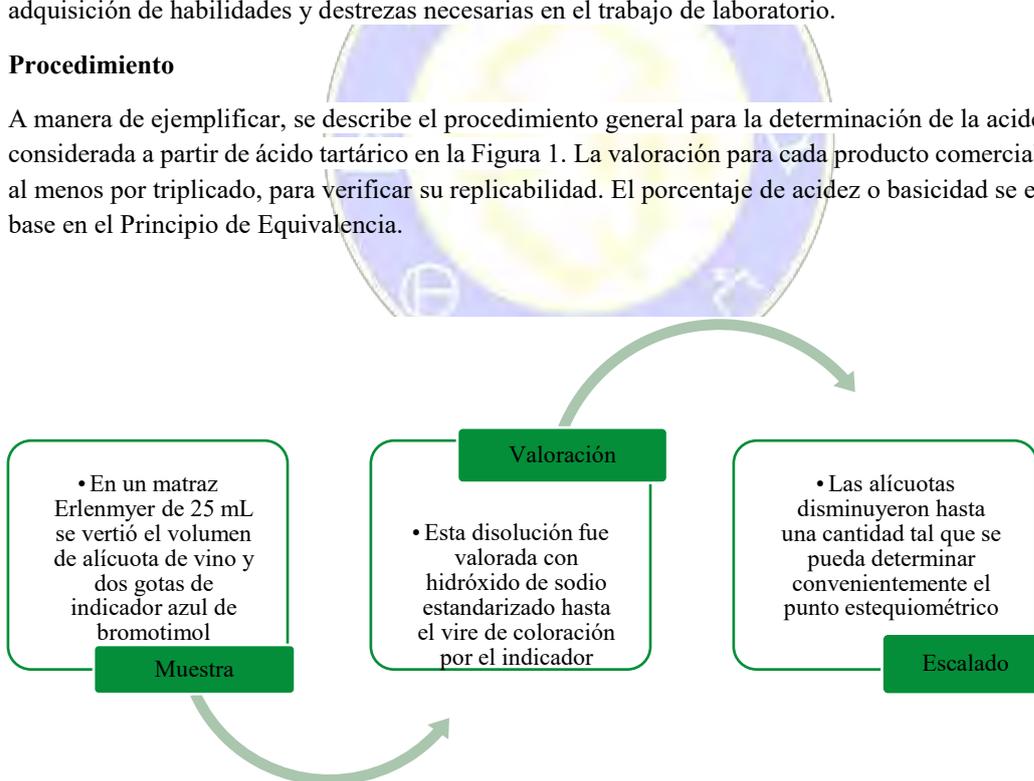


Fig. 1. Proceso experimental para determinación de acidez en vino.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en el escalamiento de la determinación de basicidad en los productos estudiados se presentan en la Tabla 3, mientras que para la determinación de acidez se exponen en la Tabla 4.

Tabla 3. Determinación la basicidad en productos comerciales determinada por la técnica reportada en la literatura y modificada con disminución de volumen de alícuota, empleando HCl como valorante.

Producto comercial	Masa o volumen de muestra (g o mL)	% de basicidad	% de basicidad reportada
Limpiador de baño	Producto directo	1.9540	2.02%
	5	1.9157	
	3	1.9157	
Limpiador de cocina	Técnica reportada	0.5596	0.5%
	10	0.5628	
	5	0.5628	
	3	0.5628	
	1	0.5628	

Tabla 4. Determinación de la acidez en productos comerciales por la técnica reportada en la literatura y modificada con disminución de volumen de alícuota, empleando NaOH como valorante.

Producto comercial	Masa o volumen de muestra (g o mL)	% de acidez	% de acidez reportada
Crema comestible	Técnica reportada	0.5795	No Menor al 0.5%
	10.2646	0.5640	
	5.1231	0.5650	
	2.6996	0.5584	
	1.3806	0.5678	
Vino Tinto	Técnica reportada	5.2666	4-5.5 g/L
	5	5.2187	
	3	5.2666	
	2	5.2666	
Ácido Muriático	Técnica reportada	12.4027	12.5%
	5	12.5048	
	3	12.7600	
Líquido para batería de auto	Producto directo	37.3268	36%
	5	37.5143	
	3	37.6301	
	2	37.3407	
	1	38.2090	
Jugo de limón	Técnica reportada	6.5780	6% depende de la maduración del fruto
	5	6.5372	
	3	6.5826	

En todos los casos, se determinó que las valoraciones con escalado son equivalentes y cuantificables para la determinación de acidez y basicidad.

Al determinar la acidez y basicidad de algunos productos comerciales a través de valoraciones volumétricas con disminución progresiva de alícuota se permite emplear una menor cantidad de valorante y reactivos, así como una disminución significativa de residuos, favoreciendo el desarrollo de destrezas finas en el trabajo de laboratorio en los alumnos de los primeros semestres del área química, además de contribuir en la formación de habilidades creativas y en la capacidad para adaptar procesos a las condiciones y con los recursos de trabajo, fomentando una conciencia sobre el respeto al medio ambiente.

El beneficio de las valoraciones ácido-base en escala reducida de productos comerciales permite al alumno el aprendizaje de este tipo de determinaciones y con ello se da pauta a que vincule la teoría con la experimentación y la relacione con áreas de la vida cotidiana y en un futuro laboral. Además, se desarrollan habilidades prácticas, toma de decisiones, se fomenta el trabajo colaborativo, y se promueve una menor

utilización de recursos y con ello la disminución en la generación de residuos contribuyendo al cuidado y preservación del medio ambiente.

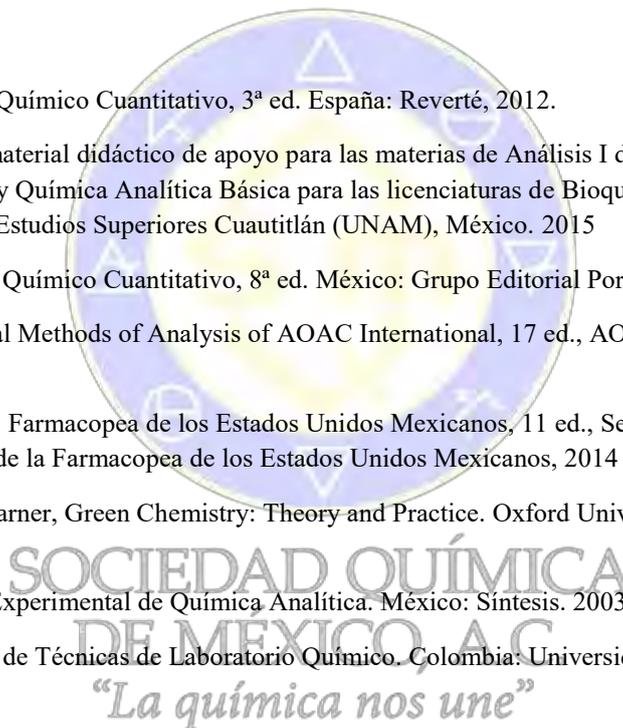
Conclusiones

Con el fin de encontrar una alternativa que le ofrezca al alumno una experiencia a problemas cotidianos en campo, se propuso el estudio de sistemas ácido-base sobre una gama de productos; los resultados experimentales comprueban que el escalado; es decir la reducción de reactivos para la determinación del porcentaje de acidez o basicidad favorece la disminución en el empleo de reactivos y con ello la reducción de residuos, ayuda a la adquisición de habilidades finas en el trabajo de laboratorio, permite que el alumno se concientice sobre el impacto medioambiental que genera su actividad práctica y despierta su creatividad para poder realizar ajustes e incluso optimización de técnicas de análisis.

Finalmente, éstas experimentaciones refuerzan conocimientos adquiridos de manera teórica y ayudan al alumno a innovar rutas experimentales ya trazadas, al construir su propio conocimiento al interactuar con el objeto de estudio de manera que forja un nuevo conocimiento el cual se verá impulsado en el desarrollo de actividad mental.

Referencias

- [1] D. Harris. Análisis Químico Cuantitativo, 3ª ed. España: Reverté, 2012.
- [2] F. Aguilar. Tesis: material didáctico de apoyo para las materias de Análisis I de la carrera de Químico Farmacéutico Biólogo y Química Analítica Básica para las licenciaturas de Bioquímica Diagnóstica y de Farmacia. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), México. 2015
- [3] F. Orozco. Análisis Químico Cuantitativo, 8ª ed. México: Grupo Editorial Porrúa, 1979.
- [4] W. Horwitz. Official Methods of Analysis of AOAC International, 17 ed., AOAC International, USA. 000
- [5] Secretaria de Salud. Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 11 ed., Secretaria de Salud, Comisión Permanente de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 2014
- [6] T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, New York. 1998
- [7] J. Guiteras, Curso Experimental de Química Analítica. México: Síntesis. 2003
- [8] R. Giraldo, Manual de Técnicas de Laboratorio Químico. Colombia: Universidad de Antioquia. 2009



Importancia de la Información para la Recuperación de Residuos de Plata, Generados en el Laboratorio

M. en C. Imelda Velázquez Montes^a, Peña López Angelica Jocelyn.^a, Servicios de Información Digital, Hemeroteca, Edificio B, ^aFACULTAD DE QUIMICA. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO. Ciudad Universitaria, Circuito Interior, Coyoacán, CP. 04510, México, DF, México. Email: ivela@yahoo.com

Introducción

Importancia de la información: En el laboratorio se manejan reactivos y se efectúan diversas reacciones, dando como resultado la generación de residuos, que pueden ser peligrosos para la salud y el medio ambiente. Estos residuos deben ser clasificados y tratados, para ello es indispensable tener la información científicamente probada de los elementos y compuestos contenidos en ellos, dicha información permitirá manejarlos adecuadamente, conocer su reactividad, así como las formas de separarlos adecuadamente y convertirlos en compuestos más estables, a partir de los residuos generados en el trabajo experimental. Su recuperación reduce significativamente la contaminación de agua y del aire, que al lograrse se tendrá un proceso sustentable.

La información científica publicada, permitirá conocer varias alternativas para el manejo de los residuos peligrosos, las principales son las siguientes: Colecta, reciclaje, destrucción, almacenamiento, confinamiento, etc. Se encontraron los siguientes datos del residuo de Plata:

Cloruro de Plata (AgCl)

Es un sólido cristalino muy poco soluble en agua, reacciona en presencia de la luz para dar halógeno elemental y ácidos diluidos, con un punto de fusión de 457°C y uno de ebullición de 1547°C, es un oxidante moderadamente fuerte por lo que se usa como blanqueador capilar; por lo que al contacto con la piel se debe lavar con abundante agua. Se puede trabajar con guantes de vinyl, para evitar contacto con la piel y son obligatorios los lentes de protección para los ojos y la bata de algodón para evitar manchas en la ropa.

Objetivo

Presentar los beneficios de la información científica para la recuperación de residuos químicos generados en el trabajo experimental por los alumnos del Laboratorio de Química Inorgánica I, de la FQUNAM. En particular los residuos de diversos compuestos de Plata.

Hipótesis

A) Obtención de Cloruro de Plata (AgCl)



Lavando con agua destilada y secando en el medio anhidro se retiran $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$

Metodología

Se requiere recuperar la Ag como AgCl, a partir de una disolución de residuos de los experimentos llamados: Acidez de los cationes metálicos y Oxianiones metálicos; por medio de su filtración, precipitación, lavado y posterior secado de las sales; lo primero que se hace es buscar en las bases de datos la información relativa al tema de trabajo, de manera que se tenga toda la información relevante, para su posterior aplicación en el trabajo experimental del laboratorio.

Material y Reactivos

- Residuos de Plata

- Agua destilada
- Parrilla eléctrica
- Espátula
- Vaso de precipitado de 250 mL
- Soporte universal con pinzas
- Papel filtro
- Embudo y Kirsch con alargadera
- Mangueras de hule

Procedimiento:

1. Dejar sedimentar los residuos de AgCl
2. Filtrar lo obtenido
3. Dejar secar para identificar el posible compuesto de Ag precipitado, para purificarlo, posteriormente.
4. Las aguas madres se evaporan en la parrilla eléctrica hasta $\frac{3}{4}$ de su volumen
5. Se vuelven a filtrar para obtener la mayor cantidad de sales posibles

Resultados

Con la información obtenida, se seleccionan los datos importantes para se elabora un proyecto de trabajo experimental, se reunieron los materiales y reactivos necesarios para ello, luego se procedió a trabajar en el laboratorio.

Después del primer filtrado se obtuvieron la mayoría de las sales de Plata, ya secas, se pesaron en un vaso de precipitados, se identificaron y se disolvieron para convertirlos en AgCl; sin embargo quedaron residuos de estos compuestos en las aguas madres, por lo que se procedió a calentarlas hasta que la mezcla perdió volumen y las sales que quedaban se precipitaron, fue entonces que se filtraron de nuevo, previa identificación. Se repitió el procedimiento descrito, de este mod, se recuperó la mayor cantidad de compuestos de Plata posibles.

Pariendo de la consulta en las bases de datos de información, el compuesto obtenido se identificó como **Cloruro de Plata (AgCl)**. Las sales obtenidas una vez secas se guardaron en un frasco limpio, color ámbar debido a que las sales de plata reaccionan con la luz.

Análisis de resultados

El AgCl es un precipitado blanco, esto se debe a que los iones de plata y los iones cloruro son más estables cuando están unidos entre sí en una red iónica, que cuando están separados y rodeados por moléculas de agua. Debido a que es un compuesto fotosensible, las sales de plata obtenidas, una vez secas e identificadas, se guardaron en un frasco ámbar. Uno de sus usos es en películas fotográficas, otra aplicación es en electroquímica donde se utiliza como electrodo de referencia plata/cloruro de plata.

Conclusiones

Se logró obtener la mayor parte de las sales de Plata, usando métodos físicos y químicos, ya que los compuestos de Plata cambian con la luz, el cloruro de plata obtenido se guardó en un frasco ámbar, debido a que es foto-sensible; se pesó la cantidad de producto obtenido y se concluye que es sustentable la recuperación a partir de los residuos de diversos compuestos de Plata, mismos que son caros y dañan el medio ambiente, así que la Institución educativa también gana porque se ahorra el pago del envío de los residuos citados a confinamiento. Al recuperar residuos los alumnos aprenden el manejo apropiado de los mismos como parte de su formación profesional, así como la importancia de la información científica, para realizar un trabajo científico y su aplicación experimental.

Bibliografía

Chang, Química 10ª edición, Mc Graw Hill, China, 2010 pp. 189

Peter Atkins, Química Inorgánica, 4ta edición, Mc Graw Hill, México, 2008 pp. 278

REGLAMENTO DE MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS. UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN.

Disponible en:

http://www2.udec.cl/sqrt/reglamento/reglresiduos.html#_Toc431695720. Consultado 08-05-17 12:20 PM.

Plata - Ag. LENNTECH. Disponible en: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>. Consultado 17-05-17 11:51 AM.

NTP 276 Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales. Gaeda, E., Guardino, X.

Disponible en:

http://www2.uca.es/serv/prevencion/higiene/normas_generales_seguridad_y_salud/NTP_276.PDF

Consultado 08-05-17 12:55 PM.

McMonagle, D. (2006). CHEMISTRY: An Illustrated Guide to Science. New York. Editorial: Chelsea House Pp. 51, 60, 95



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Evaluación de la cadena de producción del proceso de deslignificación partiendo de residuos lignocelulósicos como una parte del esquema de biorrefinerías.

Alma Hortensia Serafin Muñoz^{1*}, Alan Paulus Landeros Mejía¹, Berenice Noriega Luna, Norma Leticia Gutiérrez Ortega¹, Julio César Leal Vaca¹, Ulises Emiliano Rodríguez Castrejón²,

¹Universidad de Guanajuato, División de Ingenierías, Av. Juárez #77, Col. Centro, Guanajuato, Gto., C.P. 36000

²Universidad de Guanajuato, Posgrado de Ciencias del Agua, Av. Juárez #77, Col. Centro, Guanajuato, Gto., C.P. 36000

*semuah@ugto.com.mx

Resumen

Se realizó la evaluación integral de la cadena de producción del proceso de deslignificación alcalina/H₂O₂ de paja de maíz como residuo lignocelulósico. El porcentaje de recuperación, para cada cadena productiva: fue para la celulosa se obtuvo el 46.76 ± 1.4 %, hemicelulosa 29.7 ± 0.2% y 13.54%± 2.1% de lignina. La integración completa permitió el ahorro de agua en 66 ± 3.5 %. Separadamente, a fin de integrar la obtención de polímeros con valor agregado, de la última fracción líquida remanente se aisló hemicelulosa y lignina.

Palabras Clave: Alkox, paja de trigo, celulosa, hemicelulosa, lignina, agua reciclada.

Introducción

El panorama actual apunta al desarrollo de biorefinerías; instalaciones en las que se integran procesos de conversión de biomasa para la producción de combustibles y productos de alto valor agregado [1]. Lo cual en general involucra; 1) pretratamiento de la biomasa, 2) hidrólisis de polisacáridos, 3) fermentación de los azúcares y 4) purificación de los productos. El pretratamiento es la transformación física, química y/o biológica para: incrementar la formación o la habilidad de producir azúcares fermentables, al mejorar la accesibilidad de las enzimas al sustrato, remover la lignina y hemicelulosa, y evitar la formación de inhibidores enzimáticos o de fermentación, pero sobre todo ser económicamente viable (es la operación unitaria más costosa). La reducción en el consumo de agua y el autoabastecimiento de enzimas son los principales retos a la viabilidad económica [2,3]. El pretratamiento alcalino con H₂O₂ (deslignificación ALKOX) separa la paja de trigo en celulosa, hemicelulosa y lignina, mejora la consecuente hidrólisis enzimática y presenta una pérdida mínima de carbohidratos [4,5]. Debido a esta separación, los productos generados no se limitan a los mono azúcares C5/C6, sino que también incluyen potenciales poliméricos [4-8]. Este trabajo presenta la evaluación del porcentaje de recuperación de los sólidos poliméricos de valor agregado, la integración de la deslignificación ALKOX a través del tratamiento y recirculación del agua reintegrada al esquema del proceso, además de la composición del material lignocelulósico.

Materiales y Métodos

Recolección de muestras: La materia prima fue el material lignocelulósico obtenido del rastrojo del cultivo de maíz proveniente de las comunidades de Xichú, Gto. (La Laja y Ahuamuchil).

Pretratamiento de muestras: El material lignocelulósico fue lavado con agua destilada, secada por 48 hrs a temperatura ambiente, molido, tamizada y secado a 50°C por 24 hrs.

Deslignificación ALKOX: Se realizó a volumen de 1L de material pretratado seco al 6% p/v, H₂O₂ 2% p/v, pH 11.5 con NaOH, 60 °C y durante 5h. El líquido remanente del pretratamiento fue reciclado con su respectivo ajuste de condiciones PM, pH y H₂O₂ a fin de reducir el consumo de agua y reactivos.

Aislamiento de bioproductos: Las fracciones sólidas y líquidas se separaron por filtración. La fracción sólida, o paja de maíz pretratada (PCS), se lavó cinco veces con agua destilada (EcoPura SA de CV,

Santiago de Querétaro, Qro., México) hasta que el pH del filtrado fue neutral, consumiendo 150-250 ml de agua por gramo de paja. PCS se secó a 50°C durante 24 h. Las fracciones sólidas después del tratamiento con AlkOx se formaron principalmente de celulosa bruta. La fracción líquida (FCS) se mantuvo y almacenó a 4 ° C, hasta su uso posterior. La hemicelulosa se obtuvo por precipitación. Primero, el FCS se ajustó a pH 5,5 con HCl 5M. Las hemicelulosas solubilizadas se precipitaron mediante la adición de etanol anhidro a una relación de 3: 1 (v / v). La muestra se centrifugó a 7000 rpm durante 10 minutos, y finalmente, el sólido se secó en un horno de convección a 60°C durante 8 h. La lignina se obtuvo secando la fracción líquida restante durante 6 días a 25°C.

Resultados

En la tabla 1, se muestra la composición porcentual de la materia prima. Las muestras de tuvieron la siguiente composición (% p / p): 43.5% de celulosa, 35.8% de hemicelulosa, 11.1% de lignina y 9.2% de otros componentes en base al peso seco (Tabla 1). El contenido de lignina fue ligeramente menor que en otras obras informadas [1,10]. En la figura 1, se muestra la cadena de producción para la obtención de los tres bioproductos de alto valor agregado. El porcentaje de recuperación, para cada cadena productiva: fue para la celulosa se obtuvo el $46.76 \pm 1.4 \%$, hemicelulosa $29.7 \pm 0.2\%$ y $13.54\% \pm 2.1\%$ de lignina. Es importante mencionar que los valores por arriba del 100% es debido por al porcentaje de humedad en la celulosa. La hemicelulosa presento una cantidad de recuperación baja la cual se requiere analizar y optimizar el proceso para aumentar el porcentaje de recuperación (w/w). Sin embargo, sí el interés de producción es enfocado a la lignina se obtuvieron resultados altamente factibles para su posible escalamiento a producción piloto y satisfactoriamente para el caso de la celulosa.

Table 1. Composición porcentual de la material lignocelulósico (paja de maíz) comunidades de Xichú, Gto.

Componentes	Porcentaje (%)
Material seco	90.2 ± 3.3
Celulosa	43.5 ± 1.6
Hemicelulosa	35.8 ± 1.2
Lignina	11.1 ± 1.8
Cenizas	9.2 ± 2.0

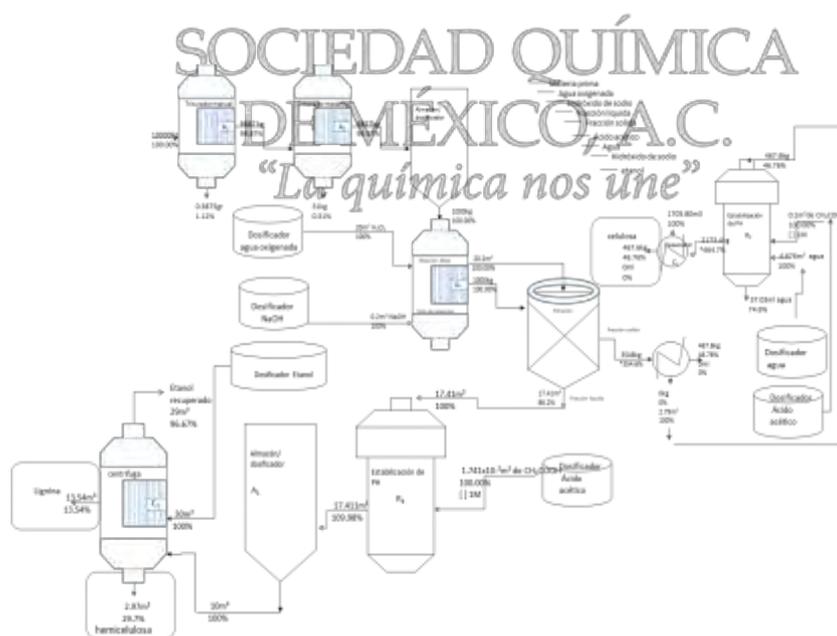


Figura 1. Cadena de producción para la obtención de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Discusión de Resultados. El análisis de composición del material después de la deslignificación mostró que tenía 75.1% de celulosa, 5.9% de hemicelulosas y 0.6% de lignina, informes anteriores sobre el pretratamiento oxidativo alcalino de la paja de maíz para la producción de bioproductos son similares [10-11]. Comparando los resultados con otros estudios para la deslignificación de CS, el contenido de lignina fue ligeramente menor que el obtenido por nosotros [10]. Es importante señalar que la metodología propuesta incluye el tratamiento con NaOH y H₂O₂. Por lo tanto, en comparación con el pretratamiento con álcali, el tratamiento con peróxido alcalino es más efectivo en la solubilización de la lignina [12-14] y mejora la digestibilidad del residuo del cultivo. De acuerdo con los resultados obtenidos el porcentaje que se obtiene de celulosa a partir de la paja de maíz es comparable a los resultados reportados con anterioridad contando con un 46.76% de recuperación de celulosa, un 29.7% de hemicelulosa un 13.54% de lignina y un 10% de otros materiales no determinados por esta metodología, adicionalmente se obtiene un ahorro de agua cercano al 66 ± 3.5 % por estandarizar el proceso de producción y fijar las concentraciones de los reactivos, de la misma forma es posible optimizar aún más el proceso si se recirculan los insumos (agua y etanol) ya que debido a la naturaleza del proceso, es posible recuperarlos y recircularlos si se les da un tratamiento previo para reincorporarlos al proceso de producción. Como se observa en la figura 1 las cantidades reportadas son a escala industrial, por lo que es factible la producción en masa, obteniendo una cantidad considerable de subproductos con un mínimo costo por la materia prima, de igual modo la producción de residuos es muy baja ya que estos al ser provenientes de materia agroindustrial es posible disponerlos como abono, aprovechando de esta forma la biomasa vegetal de una manera óptima.

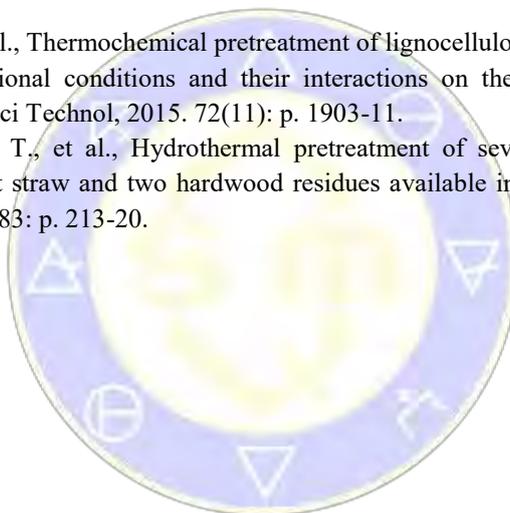
Conclusiones.

El aprovechamiento de la biomasa de origen agroindustrial es una opción viable que cuenta con un gran número de aplicaciones industriales para los diferentes subproductos que se obtiene a partir del proceso de deslignificación de la biomasa vegetal. Desde una perspectiva de tecnologías limpias y sostenibles, una contribución muy importante de este trabajo es la reutilización de los efluentes del tratamiento de la deslignificación de los residuos lignocelulósicos, para integrarlos dentro de la misma cadena de procesos. Esta forma de reducir considerablemente el uso de recursos como el agua y la materia prima, en paralelo reduce el costo de producción. Por otro lado, estos resultados pueden ser parte y contribuir al desarrollo de una biorrefinería que se puede aplicar en el tratamiento de residuos lignocelulósicos. En México, las biorrefinerías representan grandes oportunidades para aprovechar el beneficio económico de los desechos agroindustriales y para desarrollar sistemas aún más eficientes y sostenibles.

Bibliografía.

1. Serafin-Muñoz, et al. Characterization and integrated process of pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn straw. Waste and Biomass Valorization (2018). <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0218-9>.
2. Adney, B. Measurement of Cellulase Activities. Laboratory Analytical Procedure (LAP) National Renewable Energy Laboratory (NREL/TP-510-42628).
3. Demirbas, A. (2010). *Biorefineries*. For Biomass Upgrading Facilities, Springer-Verlag, 244-245p.
4. Dworzanski, J. *Et al.* (1986). Characterization of Lignocellulosic Materials and Model Compounds by Combined TG/(GC)/FTIR/MS. *The University of Utah, Center for Micro Analysis and Reaction Chemistry research*: 725-732p
5. Higson, F. (1991). Degradation of xenobiotics by white rot fungi. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 122-125.
6. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC 973.18).

7. Patel, M. M.; Bhatt, R. M. (1992). Optimization of the alkaline peroxide pretreatment for the delignification of rice straw and its applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 53, 253.
8. Selig, M. J., *Et al.* (2009). The effect of lignin removal by alkaline peroxide pretreatment on the susceptibility of corn stover to purified cellulolytic and xylanolytic enzymes. *Appl. Biochem. Biotechnol.* (10).
9. Kristensen, J.B., et al., Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnol Biofuels*, 2008. 1(1): p. 5.
10. Hansen, M.A., et al., Pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw (*Triticum aestivum* L.) the impact of lignin relocation and plant tissues on enzymatic accessibility. *Bioresour Technol*, 2011. 102(3): p. 2804-11.
11. Wang, Q., et al., Cell wall disruption in low temperature NaOH/urea solution and its potential application in lignocellulose pretreatment. *Cellulose* 2015. 22p. 3559–3568.
12. Bussemaker, M.J., F. Xu, and D. Zhang, Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring. *Bioresour Technol*, 2013. 148: p. 15-23.
13. Vasquez, D., et al., Thermochemical pretreatment of lignocellulose residues: assessment of the effect on operational conditions and their interactions on the characteristics of leachable fraction. *Water Sci Technol*, 2015. 72(11): p. 1903-11.
14. Silva-Fernandes, T., et al., Hydrothermal pretreatment of several lignocellulosic mixtures containing wheat straw and two hardwood residues available in Southern Europe. *Bioresour Technol*, 2015. 183: p. 213-20.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Fuentes energéticas alternas en síntesis de moléculas heterocíclicas: química verde.

Omar Fuentes Aguilar, María Olivia Noguez Córdova, **Judith García Arellanes**, René Miranda Ruvalcaba, Gabriel Arturo Arroyo Razo,

Sección de Química Orgánica, Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54740. Correo: maestra3judithgarcia@hotmail.com

Resumen

El presente trabajo, expone los resultados experimentales obtenidos al sintetizar cinco moléculas heterocíclicas de interés farmacéutico empleando energías alternas de activación como: Infrarrojo, Microondas, Ultrasonido y Triboquímica, disminuyendo el riesgo por el manejo de sustancias peligrosas, así como, de accidentes que impacten tanto a la sociedad como a la naturaleza, abatiendo el consumo energético, minimizando la formación de residuos y aumentando los rendimientos de reacción, todo ello encaminado a favorecer procesos químicos verdes.

Introducción

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de una sociedad, actualmente, las fuentes de energía alternativa pueden suplir a las energías o fuentes energéticas actuales, ya sea por su menor efecto contaminante, o fundamentalmente por su posibilidad de renovación.

Asimismo, la aplicación de los principios de la Química Verde en la realización de las prácticas de laboratorio de Química Orgánica, se refiere¹ al diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana o el medio ambiente. Se trata de una metodología imprescindible cuando se hace necesario introducir mejoras tecnológicas ya que se ocupa de estudiar y modificar todos los aspectos de los procesos químicos que generen impactos negativos tanto sobre la salud humana como sobre el ambiente.

Los principios de la Química Verde son 12 y fueron desarrollados por Anastas y Warner^{2,3}, su fundamento es contribuir a valorar cuan verde⁴ puede ser un producto químico, una reacción o un proceso. Para integrar estos principios a la experimentación, se hizo una serie de experimentos que consistieron en sintetizar 5 moléculas heterocíclicas induciendo energía alterna proveniente de equipos de: Infrarrojo, Microondas, Ultrasonido y Triboquímica; asimismo, se trabajó a microescala, fomentando así, el uso de menor cantidad de reactivos y por ende disminución al mínimo la cantidad de residuos generados durante las prácticas, también se mejoraron los rendimientos de reacción, promoviendo una química más verde en lo posible.

Equipos utilizados para incidir energías alternas.

Equipos	Nombre comercial	Características
1.Infrarrojo	FLAVORWAVE® Turbo (AX-767MH)	Voltaje/Frecuencia: 110V/120V, 60Hz; 220V - 240V, 50/60Hz Potencia: 1300W
2.Microondas	Microondas LG® MS-0745V	Voltaje/Frecuencia: 120V-60Hz Potencia: 950W
3.Ultrasonido	Branson® 1510R-DTH Ultrasonic Cleaner	Voltaje/Frecuencia: 117 V, 50-60Hz Potencia: 160W, 1.4 Amp
4.Molino de bolas	RETSCH® PM 100 Molino planetario de bolas PM 100	Voltaje/Frecuencia: 220-230V, 50/60Hz Potencia: 750W
5.Triboquímica	Agitador "Intelli-Mixer® RM-2M	Potencia: 12W Se suministra con transformador: 12V-1000mA

Metodología: Síntesis del 2-fenil Indol

Mezclar 2 mL de acetofenona, 1.8 mL de fenil hidracina, 2 gotas de ácido acético glacial y 5 gramos de cloruro de zinc anhidro.

Incidir energía de alguna de las fuentes alternas utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 1. Dejar enfriar ligeramente y se añaden 15 mL de ácido acético glacial, la mezcla se calienta hasta disolver el producto de reacción.

Verter la solución a otro vaso de precipitados y dejar que cristalice el producto, adicionar 20 mL de agua para que se disuelva el cloruro de zinc y filtrar.

Recristalizar el producto de reacción con etanol-agua. **Síntesis del 2-fenil-bencimidazol.** 250 mg de 1,2-feniléndamina y 439 mg de bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), se maceran en un mortero para homogeneizar el tamaño de partícula y se colocan en el reactor. A continuación se añade el benzaldehído, cuidando de que la mezcla de sólidos se moje por completo. Incidir energía de alguna de las fuentes alternas utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 2. Añadir 20 mL de agua destilada, se agita manualmente con el agitador de vidrio y se filtra. El sólido se lava con 10 mL más de agua destilada. El sólido se trasvasa a un vaso de precipitados y se le añaden 10 mL de tolueno, la suspensión resultante se agita manualmente y se filtra, se lava con otra porción de 5 mL más de tolueno. El sólido insoluble se deja secar para determinarle su punto de fusión y rendimiento. Recristalizar con Hexano-Acetato de Etilo (40:60). **Síntesis de 5,5-difenilhidantoína.** Mezclar 0.5 g de bencilo con 0.25 g de urea en 75 mL de etanol con 1.5 mL de hidróxido de sodio al 30% e incidir energía de alguna de las fuentes alternas utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 3. Una vez fría la mezcla de reacción, se añade 12.5 mL de agua para de esta forma obtener la difenilacetilendiurea, que no es más que un subproducto color amarillo en esta reacción. Tras filtrar el subproducto se acidula a pH=2 el filtrado para obtener de esa forma el producto final de esta reacción, la 5,5-difenilhidantoína. Los cristales se recogen por filtración a vacío y se recristalizan con etanol. **Síntesis del 2-fenil-5-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona.** Mezclar 6.5 mL de acetato de etilo y 5 mL de hidracina e incidir energía de alguna de las fuentes alternas utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 4. Enfriar la mezcla de reacción sobre baño de agua-hielo y se añaden 40 mL de éter, agitando con una varilla mientras se observa la separación de un sólido. Una vez que la cristalización es completa, los cristales se recogen por filtración a vacío y se recristalizan en mezcla de etanol-agua 1:1. **Síntesis de la 2,6-dimetil-3,5-dicarboxietil-4-fenildihidropiridina.** Mezclar 0.5 mL de benzaldehído, 1.3 mL de acetoacetato de etilo, 1 mL de metanol y 1 mL de hidróxido de amonio concentrado (adicionarlo en la campana). Incidir energía de alguna de las fuentes alternas utilizando las condiciones experimentales señaladas en la tabla 5, con agitación utilizando la barra magnética o cuerpos de ebullición cuando sea posible. Adicionar la mezcla de reacción a un vaso de precipitados con aproximadamente 15 g hielo picado, aparecerá un precipitado amarillo. Filtrar y dejar secar.

Resultados y discusión

Las fuentes de energía alterna nos brindan muchos beneficios verdes, inicialmente porque cumplen con la disminución de consumo energético en las síntesis de nuestras moléculas, apuntando con esto al principio 6 de la Química Verde; minimizando la formación de residuos, haciendo alusión al principio 1; así como también apostando al principio 12 con la minimización de accidentes.

Las tablas del 1-5 presentan las síntesis de 5 moléculas heterocíclicas, que fueron activadas con diferentes fuentes energéticas, y presentan a detalle cómo se programaron los equipos usados, también incluyen las propiedades físicas obtenidas así como el rendimiento obtenido. En este sentido para el caso de la síntesis del Indol 98% y 79%, e Hidantoína 83%, 74%, los mejores resultados de rendimiento de las reacciones se obtuvieron con energía infrarroja, seguido de la energía de microondas. Para el caso de la Pirazolona el rendimiento de reacción se invirtió con energía de microondas se obtuvo 88% y con energía infrarroja 74%. Para la síntesis de Bencimidazol tres métodos arrojaron resultados alentadores, en el caso del ultrasonido se obtuvo un rendimiento del 98%, para la energía infrarroja 92% y de la energía del microondas el 84%. La Hidropiridina se tuvo rendimientos del 92% y 84% para la energía infrarroja y molino de bolas. Se puede apreciar que los mejores rendimientos de reacción fueron conseguidos por la energía infrarroja,

microondas y/o molino de bolas, en su mayoría, ni el ultrasonido ni la triboquímica generaron altas expectativas, sin embargo, es posible que modificando las condiciones de reacción, sea posible mejorar los resultados aquí expuestos. Es de esperarse que la energía de activación tanto del microondas e infrarrojo se alcancen en cortos tiempo, dada la alta energía que proporcionan. En el caso del equipo ultrasónico empleado en este trabajo, la limitante de no poder alcanzar en su tina de agua temperaturas no mayor a los 60°, obliga a las reacciones a ocupar más tiempo para su síntesis, y con esto, se adjudica que los rendimientos fueron muy pobres o nulos.

Los resultados obtenidos con el molino de bolas son buenos, los rendimientos oscilaron entre 25%-84%. El equipo de molino de bolas, trabaja con una fuerza centrífuga muy alta, pero modulable, donde sus molinos de bolas planetarios generan una energía de trituración muy alta, lo cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda. El tamaño de balines y número, genera una disminución del tamaño de partícula, al parecer esta condición, es la que suministra mayor energía mecánica a los sustratos. El número de intentos de reacción a futuro, deben considerar variables desde el diámetro de los balines usados, así como la cantidad de estos a emplear y el tiempo aplicado para diferentes frecuencias. Los sistemas que funcionaron con el agitador “Intelli -Mixer RM-2M” son: Indol, Bencimidazol e Hidantoína, con rendimientos aceptables de entre 46%-65%, con posible mejora, optimizando variables como: la agitación combinada entre velocidad, tiempo y ángulo variable.

Tabla 1. Resultados de la síntesis del 2-fenil Indol con 5 fuentes de energías alternas.

Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	
Infrarrojo	120°C	7 min.	98 %	190 °C	Cristales blancos	
Condiciones de reacción	Potencia	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Aspecto	
Microondas	30	25 s	79%	190 °C	Cristales blancos	
Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	Sonicación
Ultrasonido	70°C	30 min	55%	190 °C	Cristales blancos	60
Condiciones de reacción	Diámetro del balín	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	rpm
Molino de Bolas	1 cm	8 min	74%	190 °C	Cristales finos blancos	400
Condiciones de reacción	Modo	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	rpm
Triboquímica	UU	20 min	53 %	190 °C	Cristales blancos	90

Tabla 2. Resultado de la síntesis del 2-fenil-bencimidazol con 5 fuentes de energías alternas.

Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	
Infrarrojo	120°C	8 min	92%	187°C	Sólido blanco	
Condiciones de reacción	Potencia	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	
Microondas	40 watts	2 s	84%	182°C	Cubos blancos	
Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	Sonicación
Ultrasonido	70°C	40 min	98%	183°C	Cubos blancos	60
Condiciones de reacción	Diámetro del balón	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	rpm
Molino de Bolas	----	50 min	60%	178°C	Cubos blancos	200
Condiciones de reacción	Modo	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	rpm
Triboquímica	UI	20 min	46%	180°C	Sólido blanco	99

Tabla 3. Resultado de la síntesis de la 5,5-difenilhidantoina con 5 fuentes de energías alternas.

Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia
Infrarrojo	120°C	30 min	83%	286-290°C	Sólido blanco cristalino

Condi ciones de reacci ón	Pote ncia	Tiem po	Rendi mient o	p.f.	Aparienci a	
Microo ndas	40	30 s	74%	291- 296° C	Sólido blanco cristalino	
Condi ciones de reacci ón	Tem perat ura	Tiem po	Rendi mient o	p.f.	Aparienci a	Soni cació n
Ultraso nido	70°C	30 min.	34%	255- 260° C	Sólido blanco cristalino	60
Condi ciones de reacci ón	Diá metr o del balín	Tiem po	Rendi mient o	p.f.	Aparienci a	rpm
Molino de Bolas	1 cm	50 min	25%	289- 293° C	Sólido blanco cristalino	350
Condi ciones de reacci ón	Modo	Tiempo	Rendimie nto	p.f.	Apariencia	rpm
Triboquím ica	F6	60 min	65%	300°C	Sólido blanco opaco	99

Tabla 4. Resultados de la síntesis de la 2-fenil-5-metil-1,2-dihidropirazol-3-ona con 2 fuentes de energías alternas.

Condi ciones de reacci ón	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia
Infrarrojo	177°C	60 min.	74.%	121-124°C	Sólido blanco
Condi ciones de reacci ón	Potencia	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Aspecto
Microondas	70	5 min.	88.%	123-124°C	Sólido blanco

Tabla 5. Resultado de la síntesis de la 2,6-dimetil-3,5-dicarboxietil-4-fenildihidropiridina con 3 fuentes de energías alternas.

Condiciones de reacción	Temperatura	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	
Infrarrojo	120°C	25 min.	92.%	160°C	Sólido Amarillo	
Condiciones de reacción	Potencia	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	
Microondas	70	40 s	10%	160°C	Sólido amarillo	
Condiciones de reacción	rpm	Tiempo	Rendimiento	p.f.	Apariencia	Diámetro del balón
Molino de Bolas	300	40 min	84%	161°C	Sólido Rojo-café	1cm

Conclusiones. La integración de la filosofía de la química verde en el proceso de enseñanza-aprendizaje, valora la incidencia real de su implementación experimental. Las competencias de ciencias experimentales están orientadas a que los estudiantes conozcan y apliquen los métodos y procedimientos dentro de ellas, su desarrollo favorece acciones responsables y fundadas por parte de los estudiantes hacia el ambiente y hacia sí mismos. Las energías alternas Infrarrojo, Microondas, Ultrasonido y Triboquímica en la síntesis de moléculas heterocíclicas: disminuyen el riesgo por el manejo de sustancias peligrosas, así como, de accidentes que impacten tanto a la sociedad como a la naturaleza, abatiendo el consumo energético, minimizando la formación de residuos, y aumentando el rendimiento de la reacción, todo ello encaminado a favorecer procesos químicos verdes.

Agradecimiento: FESC PIAPIME 2017 ID 2.12.15.17 Y DGAPA PAPIME PE210618

Referencias

1. Maldonado, J. M. (2009). Cities and pollution. *Revista de Ingeniería* (30), 19-40.
2. Anastas, Paul T., Lauren B. Bartlett, Mary M. Kirchhoff y Tracy, C. Williamson: "The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry", *Catalysis Today*, 55, 2000, pp. 11-22.
3. Anastas, Paul T. y Mary M. Kirchhoff: "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry", *Accounts of Chemical Research*, n. 35, 2002, pp. 686-694.
4. Marina Morales Galicia, René Miranda Ruvalcaba, et al; *Educación Química*, julio 2011, 240-248.

Evaluación del Grado de Verdor de la Síntesis de Oxalatos de Magnesio, Calcio y Estroncio, Bajo el Protocolo de la Química Verde Empleando la Métrica Escala Verde.

Guillermo Garzón G.¹, Juan Guillermo Morales G.¹, ggarzon@usc.edu.co

¹-Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Universidad Santiago de Cali, Cali, Colombia.

Se usó la métrica Escala Verde para evaluar el grado de verdor de la reacción de síntesis de los oxalatos $M(C_2O_4)$, donde $M = Mg, Ca$ y Sr , metales alcalinotérreos, mediante la evaluación del cumplimiento de los 12 principios de la química verde. La herramienta metodológica usada es mixta: cualitativa, mediante un código de colores (café a verde) y semi cuantitativa, a través del uso de una escala numérica tipo Likert (1-10), indicando así cuál es el grado de acercamiento al protocolo de la química verde. Se muestra el diagrama de flujo experimental para la reacción con magnesio, incluyendo sus pictogramas e indicando, a la vez, para los reactivos y solventes, qué tipo de daño y/o riesgo pueden representar al ambiente y la salud. La evaluación del acercamiento verde para la obtención del oxalato de magnesio da un valor promedio de **8** que corresponde a “muy buen acercamiento verde”. Para las reacciones con calcio y estroncio el valor promedio fue semejante. La metodología seguida permite al estudiante entender la aplicación de los principios de la química verde a una reacción química e identificar los riesgos para la salud y el ambiente. El modelo seguido se puede ajustar fácilmente en el currículo de un laboratorio de química inorgánica a nivel de pregrado. Este trabajo es una contribución al compromiso de enseñar química con criterios de sostenibilidad.

Introducción

El principal objetivo de la química verde (Anastas, 2000) es el diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan la síntesis y uso de sustancias peligrosas y otros impactos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Los objetivos básicos de la Química Verde se fundamentan en los 12 principios formulados por Anastas. Los mayores esfuerzos investigativos de la Química Verde se han orientado hacia el área educativa, particularmente en el área de síntesis orgánica, buscando nuevas formas de activación de las reacciones (Miranda, 2012) y diseñando modelos de evaluación de los grados de verdor (Miranda, 2013; Ribeiro, 2012). Para la evaluación del grado de verdor de la síntesis inorgánica propuesta (Canal, 2009) se ha usado la métrica Escala Verde de acuerdo a la metodología sugerida por Miranda (2011). En la educación química también se ha usado la métrica Estrella Verde (Ribeiro, 2012). El caso estudiado corresponde a una práctica de laboratorio de Química Inorgánica a escala micro para un programa de pregrado en Química.

Metodología

Para evaluar el grado de verdor de este tipo de reacción empleando la Escala Verde, la construcción de la métrica comienza con un inventario de todas las sustancias involucradas. Luego se colecciona para cada sustancia la información sobre riesgos a la salud humana, el medio ambiente y accidentes químicos potenciales, de acuerdo a las fichas de seguridad y los símbolos indicativos del Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (Ribeiro, 2014).

La herramienta metodológica que se usa en este trabajo (Miranda, 2011) es mixta: cualitativa, mediante un código de color y semicuantitativa, a través del uso de una escala numérica tipo Likert (**1-10**), indicada entre paréntesis. La herramienta de evaluación incluye el código de colores y la escala tipo Likert que va de totalmente café (**1**) a totalmente verde (**10**), como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Código de color para evaluar un acercamiento verde

Para aplicar la métrica Escala Verde, primero se hace el diagrama de flujo del método experimental de la síntesis que se va a evaluar, luego se incluyen los pictogramas de los reactivos, solventes y residuos, después para cada paso experimental se muestra el principio de la Química Verde que se está evaluando y qué tan verde o café es su aplicación o incidencia en la escala del 1 al 10 conforme a lo mostrado en la Figura 1.

El esquema básico para evaluar el verdor de la reacción de síntesis propuesta, consta de los siguientes pasos: 1-Leer e interpretar el protocolo de la reacción a evaluar; 2-Dibujar la reacción general del proceso; 3-Construir un diagrama de flujo del método experimental; 4-Colocar para cada etapa experimental un cuadro que contenga un número que indique el principio que se abarca, y evaluar, mediante el código de color propuesto en la Figura 1, el grado de acercamiento verde;5-Incluir los pictogramas correspondientes a la toxicidad, inflamabilidad, corrosión y daño al medio ambiente, de todas las sustancias involucradas; 6-Elaborar la evaluación justificada en los Doce Principios de la Química Verde;7- Realizar la evaluación integral del acercamiento verde del proceso; 8- Presentar al final del diagrama de flujo experimental la evaluación total del proceso empleando la escala tipo Likert de asignación numérica y de color correspondiente. El diagrama de flujo se muestra en la figura 2.

A continuación se presenta la reacción química y el diagrama de flujo correspondiente para Mg:

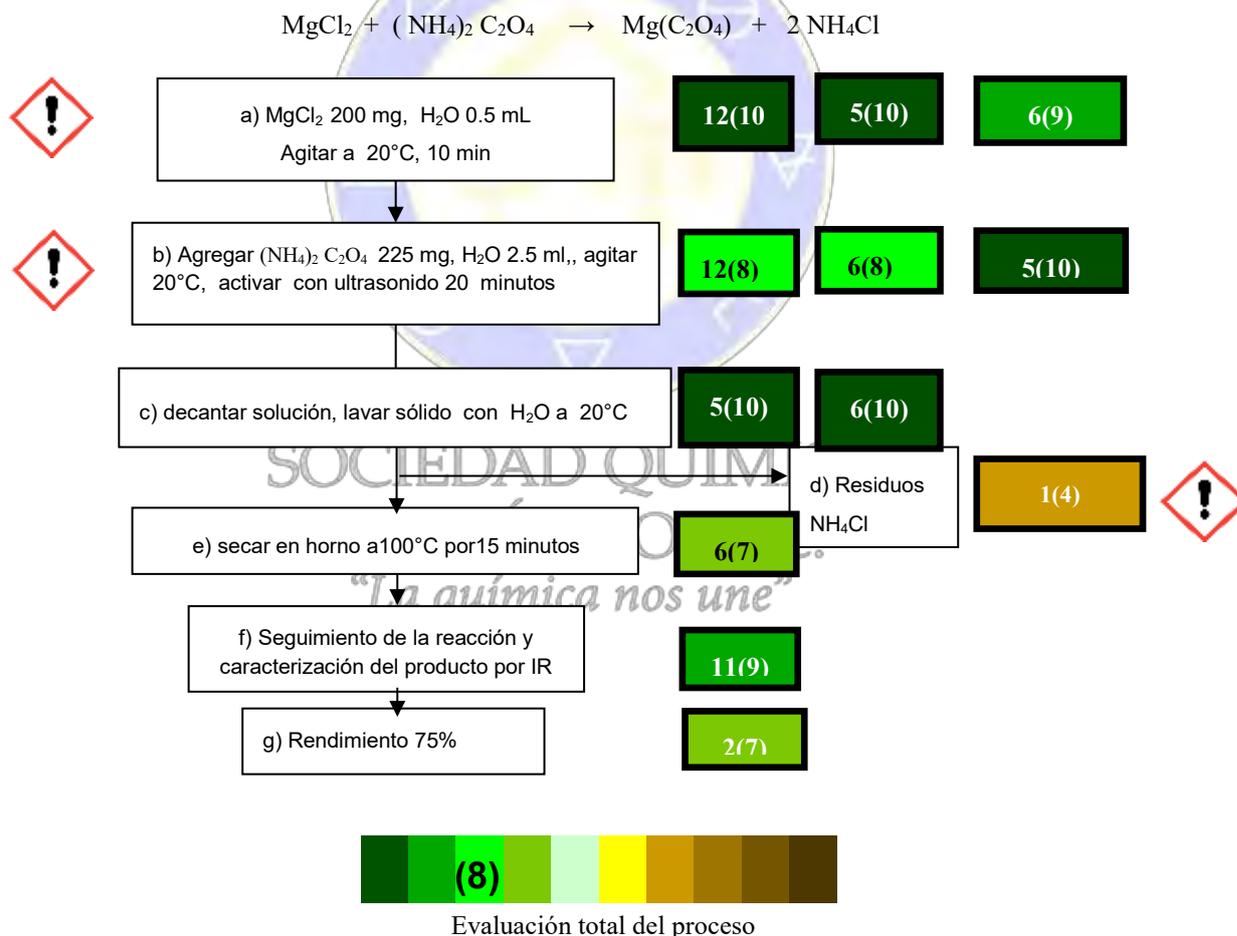


Figura 2 Diagrama de flujo del proceso

Resultados y Discusión

Se asignaron los valores de la evaluación del acercamiento verde de la reacción a cada uno de los pasos, como sigue: Paso a: El MgCl₂ no está catalogado como peligroso según la legislación de la Unión Europea ni para el ambiente ni para el ser humano, además como la cantidad usada es a

nivel de micro escala, este paso se califica como totalmente verde (10) con relación al principio 12. Se emplea agua como solvente, el cual es considerado como el mejor solvente verde. Por esta razón, se puede considerar esta parte del proceso con respecto al principio 5 como totalmente verde (10). En cuanto al diseño de la eficiencia energética, principio 6, el gasto energético es bajo, por ser la temperatura ambiente y el tiempo corto, por lo que es adecuado evaluarlo con un gran acercamiento verde (9); Paso b: El oxalato de amonio es nocivo para la salud pero no es considerado peligroso para el medio ambiente, además por su uso a escala micro, este paso se considera con muy buen acercamiento verde (8) con relación al principio 12. Con relación al diseño de la eficiencia energética, principio 6, dado que el tiempo de reacción no es prolongado y la temperatura es baja, es apropiado evaluarlo con un muy buen acercamiento verde (8). Se emplea agua como solvente, por esta razón, se puede considerar esta parte del proceso con respecto al principio 5 como totalmente verde (10). Paso c: La separación del sólido se hizo por decantación lavándolo con agua a temperatura ambiente. Por esta razón se considera esta parte del proceso con respecto al principio 5 (solvente) como totalmente verde (10). Con relación al diseño de la eficiencia energética, principio 6, dado que el tiempo de separación del sólido es corto y la temperatura es la ambiente, es apropiado evaluarlo como totalmente verde (10).

Paso d: El subproducto generado es NH_4Cl , catalogado como nocivo para la salud y el ambiente, pero como la cantidad obtenida es a nivel de micro escala, este paso se califica como ligeramente café (4) con relación al principio 1. Paso e: El producto se secó al horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, lo cual califica al proceso en cuanto al principio 6 con un buen acercamiento verde (7); Paso f: La caracterización del compuesto formado se hizo por espectroscopia infrarroja, lo cual califica al proceso en cuanto al principio 11 con un gran acercamiento verde (9); Paso g: Activando la reacción con ultrasonido la economía atómica es de 75%, lo que implica para el principio 2 un buen acercamiento verde (7).

La evaluación final se determinó mediante la sumatoria de todas las evaluaciones realizadas (102), la cual se divide entre el total de eventos realizados (12), obteniendo de esta forma la evaluación correspondiente para esta reacción, la cual se considera con un “muy buen acercamiento verde” (8).

Conclusiones

1- Después de revisar paso a paso el cumplimiento de los principios de La Química Verde, la evaluación del verdor dio como resultado “muy buen acercamiento verde”, con un valor numérico de 8 en la escala Likert para cada una de las reacciones con Mg, Ca y Sr.

2-El empleo de la escala micro, del solvente agua y de la temperatura ambiente, influyeron apreciablemente en el resultado “La química nos une”

3-El uso de ultrasonido como medio de activación produjo un aumento de 10% en la eficiencia de la reacción con Mg.

4-La metodología seguida permite al estudiante entender la aplicación de los principios de la química verde a una reacción química e identificar los riesgos para la salud y el ambiente.

5-Este trabajo ilustra una forma sencilla de introducir la Química Verde en el currículo de Química Inorgánica a nivel de laboratorio, contribuyendo a la educación para el desarrollo sostenible.

Bibliografía

Anastas, P.T.;Heine,L. G.;Williamson, T.C. *Green Chemical Syntheses and Processes*; American Chemical Society: Washington , DC. 2000.

Canal,J.P. *An Inorganic Green Chemistry Experiment: The Preparation and Analysis of Group II Metal Oxalate Hydrates*. *Chem. Educator*.2009, 14, 26-29.

Miranda, R. *Qué tan verde es un experimento?* *Edu. Quim.* 22, 214-248.2011

Miranda R. *Química Verde Experimental*. Primera Edición .Universidad Nacional Autónoma de México. **2012**.

Miranda, R.. *Química Verde: Un tema de presente y futuro para la educación de la química*. *Educ.Quim.*, 24,94-95,**2013**.

Miranda R. *Química Verde: Una vía para contribuir a la sostenibilidad*” 51° Congreso Mexicano de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Septiembre 28-Octubre 2.Pachuca, México. **2016**.

Ribeiro, M. Gabriela T.; Machado A. *Novas Metricas Holisticas Para Avaliacao da Verduras de reacoes de sintese em laboratorio*. A.S.C. Quim Nova, **2012**, 35, 1879-1883.Ribeiro, M. Gabriela T.; Yunes, S.F.;Machado A. J. *Assessing the Greenness of Chemical Reactions in the Laboratory Using Updated Holistic Graphic Metrics Based on the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals*. J.Chem. Educ. **2014**, 91, 1901-1908.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Rediseño de la Metodología Experimental hacia la Química Verde de las Nitraciones en Anillos Aromáticos PAPIME PE210618.

Judith García Arellanes, María del Pilar Castañeda Arriaga, Bernardo Francisco Torres, René Miranda Ruvalcaba, María Olivia Noguez Córdova, Gabriel Arturo Arroyo Razo.

UNAM Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, Edificio L-1, Lab. L-122. Av. 1ro de mayo s/n, esquina con Av. del vidrio, Colonia Santa María de las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740. Correo: maestra3judithgarcia@hotmail.com

Resumen

Los anillos se pueden nitrar generalmente con una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrados, este proceso es realmente importante para la industria de los explosivos, pigmentos y farmacia, pero genera residuos muy corrosivos y tóxicos y desafortunadamente estos mismos reactivos se emplean en los laboratorios de docencia, de esto resulta el interés por rediseñar las prácticas que emplean estos reactivos y en lugar de estos, utilizar reactivos más amigables con el ambiente, como lo son los nitrato metálicos y el ácido acético, también es importante emplear la microescala y las fuentes alternas de activación como la triboquímica, la irradiación infrarroja, las microondas y así tener buenos acercamientos verdes, optimizar y economizar los recursos materiales y por ende monetarios y estar acorde con la filosofía de la Química Verde.

La Química Verde es la química para la prevención de la contaminación. Se ha definido como el diseño, la manufactura y el uso de sustancias químicas y procesos que reducen o eliminan el uso o la generación de residuos y productos nocivos para el medio ambiente.

La Química Verde, en sus diferentes vertientes, es un ámbito científico actual, innovador y en rápido desarrollo alrededor del mundo que utiliza principios químicos que garantizan no solamente el logro de los objetivos económicos de las industrias, sino también los objetivos de calidad ambiental.

Esta orientación de la ciencia juega un papel decisivo para reducir la contaminación y simultáneamente asegurar el desarrollo competitivo industrial, porque sus objetivos básicos son la minimización del flujo de materia desde los recursos naturales hasta los procesos productivos de la economía humana, el incremento de la selectividad de los procesos sintéticos, la reducción del uso de la energía, la disminución de la dispersión de contaminantes que dañan la capa de ozono o son persistentes y bioacumulables. Algunas de sus metas por alcanzar son las siguientes:

- Rutas sintéticas de bajo impacto ambiental: para proporcionar nuevas síntesis que reduzcan, en su conjunto, el uso intensivo de materias primas, energía y la formación de residuos, especialmente aquellos que son más tóxicos o difíciles de tratar.
- Sustitución de los disolventes orgánicos: que no sean inflamables, ni tóxicos.
- Generar reacciones en ausencia de disolventes.
- Reactivos "verdes": sustituyendo reactivos peligrosos por otros más benignos.
- Productos químicos más seguros: reduciendo la toxicidad de una molécula sin sacrificar la eficacia de su función.
- Materias primas renovables: utilizando materias primas que reduzcan su impacto ambiental.

Con relación a lo anterior, actualmente estamos desarrollando un nuevo manual de prácticas para la enseñanza experimental de la Química Orgánica, integrando tanto los conceptos fundamentales de los principios de la Química Verde, así como la aplicación de la microescala y las diversas fuentes de activación de reacciones, asimismo se incluirá una propuesta fundamentada en donde se analice "Que tan verde es una metodología o proceso" porque es revelador analizar, evaluar y visualizar que tan benignos son los procedimientos experimentales relacionados con las áreas de la química.

Porque además dentro de esta propuesta con enfoque en la Química Verde, se enmarcara que la enseñanza tanto teórica como experimental debe propiciar la utilización racional de recursos, hacer conciencia sobre la contaminación y conservación del medio ambiente, desarrollar capacidades para trabajar en el laboratorio con mayor precisión, reducir la cantidad de residuos, sustancias tóxicas y accidentes, fomentar la creatividad e inventiva, tomar conciencia que la eficiencia del proceso influye sobre el costo monetario de los experimentos y finalmente integrar interdisciplinariamente la enseñanza experimental.

Así con todos estos conceptos integrar y proveer a la UNAM-FESC y en particular para la Sección de Química Orgánica, un Manual de Química Orgánica Verde, porque con esto se resolvería el inconveniente de que la Sección de Química Orgánica de la UNAM-FESC se sigan realizando los mismos experimentos de antaño, con todo lo que eso con lleva, despilfarro de reactivos, disolventes y material diverso y lo peor de todo es que se sigue poniendo en riesgo la seguridad de la comunidad universitaria involucrada en los laboratorios y se continua generando una gran cantidad de residuos peligrosos y por lo tanto contaminantes del medio ambiente.

Por otro lado, una de las reacciones más importante de los compuestos aromáticos es la sustitución electrofílica aromática, esto es, un electrófilo (E^+) reacciona con un anillo aromático y sustituye uno de los hidrógenos.

Mediante este tipo de reacción es posible anexar distintos sustituyentes al anillo aromático, se le puede halogenar, nitrar sulfonar, alquilar etc.

Nitración Aromática: Los anillos se pueden nitrar con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados. Se piensa que el electrófilo es el ion nitronio, NO_2^+ , que se genera a partir del ácido nítrico, por protonación y pérdida de H_2O . Este reacciona con el anillo aromático generando un carbocatión intermediario, cuando este sistema pierde un protón se regenera la aromaticidad y se obtiene la nitración sobre el anillo aromático como producto de sustitución, este proceso es realmente importante para la industria: de los explosivos, de los pigmentos y farmacéutica.

Por eso al trabajar rigiéndonos por la filosofía de la química verde nos propusimos transformar esta práctica utilizando reactivos menos dañinos para el ambiente como lo son las sales metálicas de nitrato, en esta ocasión utilizamos el nitrato de magnesio y el ácido acético glacial, y como fuente de energía un baño María. Como resultado de esta propuesta se obtuvo la nitración de varios sistemas aromáticos, con buenos rendimientos y condiciones de reacción muy amigables con el medio ambiente.

Desarrollo Experimental

Es conveniente mencionar que se han rediseñado las prácticas para la obtención de: ácido pícrico(trinitrofenol), ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico, 2-nitrotiofeno, 4-nitroanilina, *p*-nitroacetanilida y solo para ejemplificar se desarrollará la nitración del ácido salicílico.

Método convencional, obtención del nitrobenzeno.

Para tener un punto de comparación, en primera instancia se desarrolló el método de nitración con la mezcla sulfonítrica y benceno: Para recordar cómo se lleva a cabo esta práctica y por motivo de ahorro de espacio, me permito poner solo la primera parte de la práctica: Coloque 10 g (7 mL.) de ácido nítrico concentrado en un matraz de bola de 100 mL. y póngalo en baño de hielo. Agregue en porciones y agitando, 7.4 g (8 mL.) de ácido sulfúrico concentrado. Ponga un termómetro en la mezcla ácida, agregue 5.2 g (6 mL.) de benceno en porciones de 2 mL. Agite el matraz perfectamente después de cada adición cuidando que la temperatura no exceda los 55 °C (enfriando en baño de agua o hielo-agua de ser necesario). Cuando se ha agregado todo el benceno, adapte un condensador a reflujo al matraz y caliente (mechero Bunsen) en baño de agua manteniendo la temperatura a 60 °C durante 40-45 minutos, agitando vigorosamente de vez en cuando.

La parte final: Filtre el precipitado, reciba el filtrado en un matraz de bola de 50 mL con un refrigerante de aire. Destile y colecte la fracción entre 206 y 211 °C. Deje residuo y no permita que la mezcla rebase los

214 °C, pues podría haber *m*-dinitrobenceno o compuestos polinitrados mayores que pueden provocar una explosión.

Método verde, obtención del ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico:

Colocar en un matraz Erlenmeyer de 25 mL, 2 mL de ácido acético y 0.5 g de nitrato de magnesio, calentar en baño maría hasta disolver, una vez disuelto el nitrato, agregar 0.3 g de ácido salicílico (como sustrato aromático), se tapa con una bolita de algodón y se mantiene con agitación hasta tener una coloración rojo intenso, si esto no ocurre calentar a baño María(50 a 60 °C) hasta obtener la coloración indicada, después de lo anterior introducir el matraz en baño de hielo (al hielo se le adiciona sal o acetona) y agregarle 10 mL de agua helada, observar la formación de los cristales, filtrar y lavar los cristales con la mínima cantidad de agua fría (hasta quitar la coloración rojiza), secar, pesar el producto para obtener su rendimiento y punto de fusión.

Agradecimiento: DGAPA PAPIME PE210618 Y FESC PIAPIME 2017 ID 2.12.15.17

Método Convencional (Sustancias): Análisis de costos para la nitración del benceno

Sustancia	Por Kg o L	Por Equipo	Por Grupo (prom. 8 equipos)		Por Curso 5 Licenciaturas (2 gpos por Lic.)
Benceno	\$1,378.00	48 mL	\$66.00	\$528.00	\$5,280.00
H ₂ SO ₄	\$629.00	64 mL	\$40.0	\$320.00	\$3,200.00
HNO ₃	\$1,555.00	56 mL	\$87.00	\$696.00	\$6,960.00
CaCl ₂	\$1,748.00	8 G	\$14.0	\$112.00	\$1,120.00
Total		\$207.00	\$1,656.00	\$16,560.00	

Método Verde (Sustancias): Análisis de costos para la nitración del ácido salicílico

Sustancia	Kg o L	Por Equipo	Por Grupo (prom. 8 equipos)		Por Curso 5 Licenciaturas (2 gpos por Lic.)
Ácido salicílico	\$2,762.5	2.4 G	\$6.60	\$52.8	\$528.00
Ácido acético	\$292.00	16 mL	\$4.60	\$36.8	\$368.00
Mg(NO ₃) ₂	\$2,627.00	4 G	\$10.50	\$84.0	\$840.00
Total		\$18.1	\$144.8	\$1,736.00	

Comparación General

Rubro	Método Convencional	Método Verde
	8 equipos x 10 grupos/semestre	8 equipos x 10 grupos/semestre
Costo de reactivos	\$ 16,560.00	\$ 1,448.00
Cantidad de agua residual	480 L	1.6 L
Energía	Mayor(6,400 min de uso de gas LP)	Menor(800 min electricidad)
Residuos	Mezcla sulfonítrica 1.0 L, benceno 1.6 L, dinitrobenzenos o compuestos polinitrados (0.2 L)(Tóxicos)	Solución en agua de ácidos salicílico-acético y nitrato de magnesio(No Tóxicos)
Costo del equipo	El laboratorio cuenta con lo necesarios	Se cuenta con lo necesarios
Tiempo (experimental)	200 min	25 min
Riesgo (PÓLIZAS)	mayor	menor
Espacio de bodega	Grande	Pequeño
Que tan verdes son*	Totalmente Café	Totalmente verde

*Que tan verdes son los experimentos, este análisis se basa en la escala de medida tomada del artículo publicado en la revista de Educación Química **XXII**, 240-248, 2011 por Morales *et al.*

Discusión y Conclusiones

Como podemos observar un simple cambio de visión para ejemplificar una nitración, hace una gran diferencia, en la que pasamos de la utilización de sustancias altamente corrosivas y tóxicas, además empleadas en gran cantidad y por lo tanto residuos que tratar, además de generar una cantidad excesiva de gastos como lo son: sustancias, agua, energía, tiempo y por lo tanto económicas, dándonos un proceso experimental totalmente café; mientras que la alternativa que proponemos es un proceso totalmente verde, ya que subsana prácticamente todos los rubros anteriores, los residuos son inocuos, no hay desperdicio de agua, economiza energía y por lo tanto se economiza dinero, que puede ser utilizado para tener mejor infraestructura, transformar los manuales y mejorar las condiciones de seguridad en los laboratorios.

CONTENIDO

Estudio teórico de cúmulos metálicos $Au_mPd_nPt_l$, para $n+m+l \leq 4$ con relación a su composición y actividad catalítica.....	1085
Estudio teórico computacional de la actividad antioxidante de una feniletilamina di-sustituida: el ácido 4-(2-aminoetil)-3-hidroxibenzoico.	1089
Diseño y Modelamiento Teórico de Fármacos Antitumorales con base en Péptidos de Vanadio con Respuesta Incrementada a Microondas	1093
Estimación de parámetros empíricamente ajustados para calcular valores de pK_a de tioles de una manera rápida y confiable.	1097
Optimización global simultánea de la geometría y multiplicidad de cúmulos pequeños de cobre, Cu_n ($2 \leq n \leq 20$) utilizando DFTB+.....	1101
Estudio teórico de la transferencia electrónica en reacciones entre complejos ternarios de Cu(II) y cisteína.....	1105
Estudio teórico y experimental de la interacción de antibióticos con fullereno empleando métodos DFT	1109
Dependencia del funcional SCAN en la energía de corte.....	1113
Estudio de la diversidad estructural de compuestos activos contra <i>C. albicans</i>	1116
Estudio teórico dft de grafeno y derivados dopados y funcionalizados.....	1120
Estudio teórico de Aflatoxinas y sus derivados hidroxilados.	1125
Entrecruzamiento de Espín con DFT.....	1129
Estudio teórico y experimental de la interacción de antibióticos con fullereno empleando métodos DFT	1132

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Estudio teórico de cúmulos metálicos $Au_mPd_nPt_l$, para $n+m+l \leq 4$ con relación a su composición y actividad catalítica

Jesús Alberto Pérez Angeles¹, Sandy M. Pacheco Ortín, Esther Agacino Valdés^{1,2}

¹Centro de Investigaciones Teóricas, ²Departamento de Ciencias Químicas,

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Av. 1^o de mayo sn,

Col. Sta. M^las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo. México 54714, MÉXICO.

jes.alberto.pa@gmail.com, eagacino@unam.mx

Resumen

Los avances en el diseño de convertidores catalíticos han estado dirigidos, al uso de aleaciones bimetálicas, trimetálicas y a la inclusión del Au; esto último, por las propiedades catalíticas excepcionales que presentan las nanopartículas de este metal. Además, se ha observado una sinergia entre los metales componentes de la aleación, que mejoran su actividad catalítica. En este trabajo, se realiza un estudio teórico de geometría, estabilidad y reactividad, en cúmulos trimetálicos libres, conteniendo Au, Pd y Pt, comparándolos con los monometálicos y bimetálicos. Se encontró, que el Au contribuye mayormente a la estabilidad del cúmulo, mientras que el Pd y el Pt lo hacen a su reactividad; en estos cúmulos, el Au es un centro electrofílico, al ser una posición desactivada. Finalmente, se propone las composición idónea de estos cúmulos catalíticos.

Introducción

Una problemática actual creciente en materia ambiental es la emisión de sustancias contaminantes al aire; entre éstas se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), el dióxido de carbono (CO_2), el monóxido de carbono (CO) y ciertos compuestos orgánicos volátiles (COV), entre otros. Particularmente, el CO, es un gas producido en la combustión incompleta, reportándose que dos terceras partes del CO emitido por actividades humanas, corresponde a los gases emitidos por el escape de vehículos automotores; si además se considera, que en las últimas décadas se ha producido un aumento progresivo de la congestión vehicular en las zonas urbanas, las emisiones de CO han constituido desde los años 60s una seria amenaza a la salud humana.

Como una forma de reducir estas emisiones se implementaron los convertidores catalíticos, dispositivos que, colocados en la línea de escape del motor, oxidan el CO a CO_2 y reducen los óxidos de nitrógeno a di-nitrógeno, entre otras reacciones. Los convertidores catalíticos más comunes, presentan una fase activa formada por metales como el Rh, Pt y Pd, soportados sobre un óxido no reducible. Avances recientes en los convertidores catalíticos han estado dirigidos a depositar nanopartículas metálicas, lo cual podría reducir costos. Sin embargo, en esta dirección, las propiedades excepcionales de las nanopartículas de Au soportadas, para la oxidación del CO, a temperaturas menores de 200K (Haruta, Yamada, Kobayashi, & Iijima, 1989) han representado una alternativa interesante en los últimos 20 años. Otro avance importante en los últimos años ha sido, el diseño de nanocatalizadores bimetálicos, aleaciones de dos metales donde se ha sido observado un efecto de sinergia entre los metales componentes, que mejora sus propiedades catalíticas; en ésta dirección, se han comenzado también a estudiar los catalizadores trimetálicos, de los cuales existen algunos reportes experimentales y muy pocos estudios químico cuánticos que permitan entender la naturaleza de este efecto de sinergia mencionado. En este trabajo, se presenta un estudio teórico de geometría, estabilidad y reactividad, de cúmulos trimetálicos no soportados, donde de forma novedosa, se ha incorporado al Au como tercer metal, además de los ya conocidos Pd y Pt; para ello, se realizó un estudio comparativo entre cúmulos monometálicos, bimetálicos y trimetálicos de dímeros, trímeros y tetrámeros y se correlacionaron ciertos parámetros energéticos, geométricos y de carga con la composición del cúmulo. Los resultados obtenidos, permitirán seleccionar las composiciones $Au_mPd_nPt_l$, para $n+m+l \leq 4$ idóneas para el estudio posterior de su actividad catalítica.

Métodos y Metodología

Los cálculos se efectuaron utilizando la supercomputadora *MIZTLI* y el paquete computacional *ADF*. Se trabajó dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) con el funcional PBE0; este funcional fue el elegido, como el de mejor desempeño, dentro de un grupo de funcionales, sometidos a un proceso de validación. En este proceso de validación, se utilizaron las energías de ionización experimentales de los átomos Au, Pd y Pt, y las energías de disociación experimentales de los dímeros Au₂, Pd₂ y Pt₂, como referencia para evaluar los errores absolutos, relativos y promedio de errores, en la determinación de estas magnitudes experimentales, con los diferentes funcionales y bases utilizados. realizando un análisis de errores promedio de cada funcional con base en las energías experimentales reportadas en la literatura.

Una vez concluido el proceso de validación, se modelaron cúmulos monometálicos (Au_n, Pd_n y Pt_n, para n=2, 3 y 4), bimetálicos (Au_nPd_m, Au_nPt_m y Pd_nPt_m para n+m=2, 3 y 4), y trimetálicos (Au_nPd_mPt_l para n+m+l=2, 3 y 4), considerando las multiplicidades, geometrías, y arreglos de todas las posibles combinaciones de estos metales. De esta forma, fueron considerados inicialmente 70 cúmulos los cuales fueron optimizados de forma completa, confirmando su condición de mínimo por el correspondiente cálculo de frecuencia. Mediante un proceso de eliminación, se obtuvo al final, para cada composición, la estructura más estable en cuanto a multiplicidad/geometría/arreglo, obteniéndose un total de 34 cúmulos metálicos. Para estos cúmulos metálicos se consideró como descriptor de su estabilidad, la energía de cohesión (ΔE_C) (ecuación 1) y de su reactividad la diferencia en las energías de los orbitales frontera, es decir el GAP (HOMO-LUMO) y las cargas atómicas de Hirshfeld.

$$\Delta E_C = \frac{nE(\text{Au})+mE(\text{Pd})+lE(\text{Pt})-E(\text{Au}_n\text{Pd}_m\text{Pt}_l)}{N} \text{ Donde } N = n + m + l. \quad [1]$$

A partir de esta información, se analizó el comportamiento de ambos descriptores y se propusieron aquellas composiciones de cúmulos bimetálicos y trimetálicos, con la mejor relación entre estabilidad y reactividad.

Resultados y discusión

En la figura 1a se presenta el comportamiento de la energía de cohesión (ΔE_C) y en la figura 1b el comportamiento del GAP(HOMO-LUMO) para los trímeros y tetrámeros. Los cúmulos se han sido ordenados de izquierda a derecha, comenzando por los monometálicos, seguido los bimetálicos y por último los trimetálicos. En el caso de la figura 1a, se observa que los tetrámeros son ligeramente más estables (mayor ΔE_C) que los trímeros y en la figura 1b, el gap (HOMO-LUMO) es ligeramente menor para los tetrámeros que para los dímeros. Este es un resultado lógico derivado del aumento en el número de átomos de cúmulo.

Con respecto a la estabilidad, se observa en la región de los monometálicos (izquierda), que los cúmulos Au₃ y Au₄ son los más estables, seguidos del Pt₃ y Pt₄, y finalmente Pd₃ y Pd₄ presentan la menor estabilidad. A partir de ésta diferenciación, se realizó una división, por rangos de estabilidad:

- Cúmulos muy estables, (como Au₃ y Au₄) con $\Delta E_C \geq 25$ kcal mol⁻¹: En ésta categoría encontramos cúmulos con un alto porcentaje en Au como los tetrámeros bimetálicos Au₃Pd, Au₃Pt, Au₂Pd₂ y Au₂Pt₂ donde se observa un 75% y 50% de Au. Similarmente en los trímeros bimetálicos encontramos a Au₂Pd y Au₂Pt con un 67% de Au aproximadamente. Sin embargo, en los trimetálicos encontramos (AuPdPt₂) con 50% de Pt y 25% de Au y Au₂PdPt con 50% de Au y 25% de Pt. Al parecer en los trimetálicos, además del Au, Pt contribuye también a la estabilidad.
- Cúmulos de estabilidad media (como Pt₃ y Pt₄) con energías de cohesión entre $15 \text{ kcal mol}^{-1} \leq \Delta E_C \leq 25$ kcal mol⁻¹: En ésta categoría nos encontramos a los bimetálicos tetrámeros con un 25% de Au y trímeros con 33% de Au; en los trimetálicos aparecen (AuPd₂Pt) con 25% de Au y 50% de Pd y el trímero (AuPdPt). Como excepción aparece el cúmulo Pd₂Pt₂, el cual, aunque no presenta Au, tiene un 50% de Pt.
- Cúmulos de baja estabilidad (como Pd₃ y Pd₄) con $\Delta E_C \leq 15$ kcal mol⁻¹: En ésta categoría aparecen los cúmulos que no presentan Au en su estructura, confirmando que la presencia del Au, contribuye a la estabilidad del cúmulo.

La figura 1b, permite analizar la reactividad; mientras menor es el GAP(HOMO-LUMO), más probabilidades tienen los electrones del HOMO de pasar al orbital LUMO, por ser la brecha de energía muy pequeña, lo que se puede relacionar con la conductividad y la reactividad. Los cúmulos con un GAP(HOMO-LUMO) menor a 1.5 eV coincidieron con aquellos donde el porcentaje de Pd fue mayor; en este caso tenemos al tetrámero bimetalico AuPd₃ con 75% de Pd y al tetrámero trimetalico (AuPd₂Pt) con un 50% de Pd. Los mayores GAP(HOMO-LUMO) se encontraron en cúmulos bimetalicos, con un mayor contenido de Au; por ejemplo, tetrámeros como Au₃Pt y Au₂Pt₂ con 75% y 50% de Au respectivamente y trímeros como Au₂Pt y Au₂Pd con 67% de Au, en ambos casos. Por tanto, la presencia de oro abre el GAP, comprometiendo así la reactividad del cúmulo.

El análisis de las cargas de Hirshfeld demostró, que el átomo más electronegativo es el Pt, pues las mayores cargas negativas fueron encontradas sobre este átomo; así, los enlaces Au-Pt y Pd-Pt fueron los más polarizados y donde mayor movimiento de carga se produjo.

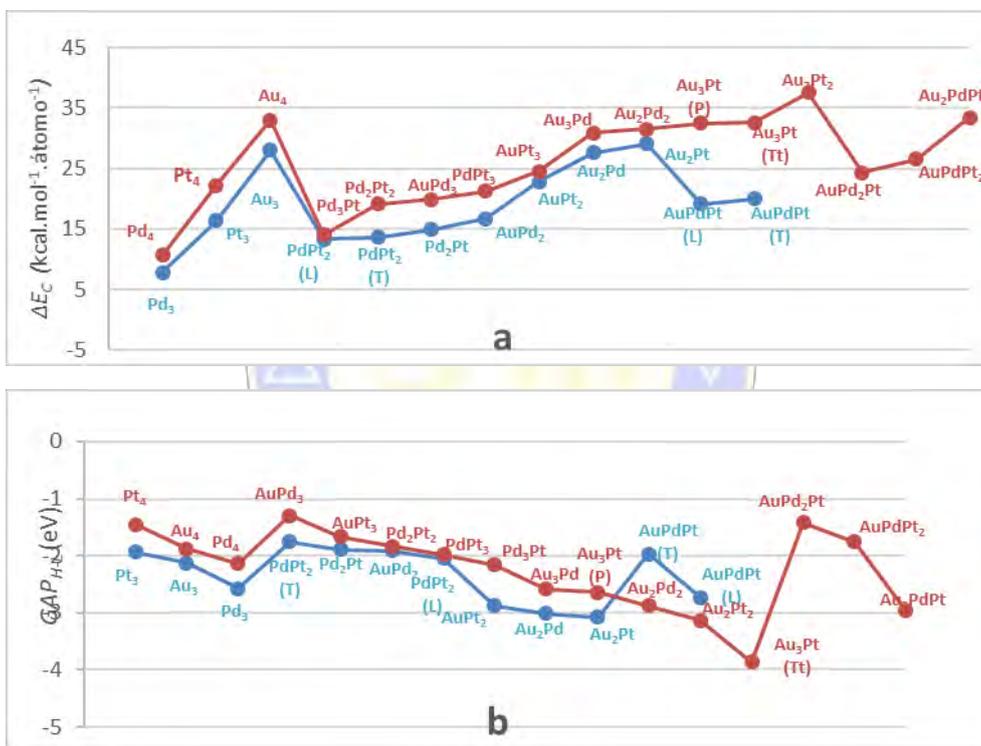


Figura 1. Representación de la energía de cohesión (a) y de la banda GAP (b) para cúmulos trímeros (azul) y tetrámeros (rojo). Las notaciones L, T, P y Tt se refieren a geometrías lineal, triangular, papalote y tetraedro, respectivamente.

Esta capacidad del Pt para atraer densidad electrónica lo sitúa como un punto reactivo importante.

Estableciendo una relación entre un cúmulo de mediana estabilidad ($15 \text{ kcal mol}^{-1} \leq \Delta E_c \leq 25 \text{ kcal mol}^{-1}$) y un GAP(HOMO-LUMO) de aproximadamente 1.5 eV o menor, obtenemos como composiciones idóneas los tetrámeros: $\text{AuPd}_3 \approx \text{AuPd}_2\text{Pt} > \text{AuPt}_3 > \text{AuPdPt}_2$. Nótese que en todos los casos, el porcentaje de Au es del 25%. En una siguiente etapa se calcularán dos descriptores más, relacionados con la selectividad del catalizador, para la reacción de oxidación del CO.

Conclusiones

- El estudio comparativo de estabilidad y reactividad permite establecer, que en la sinergia observada en los cúmulos bimetalicos y trimetalicos, el Au contribuye mayormente a la estabilidad, mientras que el Pd y el Pt contribuyen a su reactividad; el primero, disminuyendo el

GAP(HOMO-LUMO) y el segundo, polarizando la carga, siendo Au un centro electrofílico y Pd o Pt centros nucleofílicos.

- La composición idónea para los cúmulos bimetalicos fue AuPd₃ > AuPt₃ y para los cúmulos trimetalicos fue AuPd₂Pt > AuPdPt₂, todos con un 25% de Au.

Referencias

- Hammer, B., & Nørskov, J. K. (1995). Why Gold is the noblest of all the metals. *Nature*, 376, 238-240.
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., & Iijima, S. (1989). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115(2), 301-309.
- Kang, S.W.; Lee, Y.W.; Park, Y.; Choi, B.-S.; Hong, J.W.; Park, K.-H. & Han, S.W. (2013) One-pot synthesis of trimetallic Au@PdPt core-shell nanoparticles with high catalytic performance. *ACS Nano* 7(9), 7945–7955.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio teórico computacional de la actividad antioxidante de una feniletilamina di-sustituida: el ácido 4-(2-aminoetil)-3-hidroxibenzoico.

Yesica García-Sánchez¹ Adriana Pérez-González² Romina Castañeda-Arriaga³ Victoria Gámez-García³ Annia Galano³

¹Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología de Apizaquito, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Carretera Apizaquito S/N, San Luis Apizaquito, C.P. 90401 Apizaco, Tlaxcala, México ² CONACYT - Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México, D.F., México. ³ Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México, D.F., México. 15yesi.gs@gmail.com

Resumen

Se realizó una investigación con ayuda de las herramientas de termodinámica y cinética para el estudio de la capacidad antioxidante primaria de un derivado de la feniletilamina, neurotransmisor biosintetizado, el ácido 4-(2-aminoetil)-3-hidroxibenzoico. Toda esta investigación incluye sitios y mecanismos de reacción, así como su importancia relativa. También se consideró la influencia del medio ambiente, en particular un medio polar y pH fisiológico. Se usó el programa computacional Gaussian 09, la Teoría de Funcionales de la Densidad en particular el funcional M05-2X, el conjunto de funciones de base 6-311+G(d,p) y el modelo de solvente continuo SMD. Se propone a la feniletilamina di-sustituida como un buen antioxidante primario frente a radicales hidropéroxilo, a pH fisiológico y 298.15 K.

Introducción

El estrés oxidativo (OS) es consecuencia de un desbalance químico entre la producción y consumo de oxidantes.ⁱ En sistemas biológicos, los radicales libres son particularmente oxidantes dañinos que pueden iniciar las reacciones oxido-reducción en cadena. Este daño oxidativo puede propagarse a moléculas relevantes de interés biológico como lípidos, proteínas y ADN. Por ello la discusión sobre la actividad antioxidante de compuestos químicos, también conocidos como depuradores de radicales libres, ha incrementado notablemente. Esto se debe a que su función primera en los organismos vivos, y en especial en los seres humanos, es proteger los componentes celulares tales como proteínas, carbohidratos, lípidos e incluso el ADN del daño causado por especies oxigenadas y nitrogenadas reactivas (ROS y RNS) y por radicales libres.ⁱⁱ El daño ocasionado por estas especies es conocido como estrés oxidativo y se ha relacionado con el desarrollo de numerosas enfermedades y desórdenes degenerativos tales como: el Alzheimer,ⁱⁱⁱ el Parkinson, algunos tipos de cáncer,^{iv} la arterosclerosis,^v las enfermedades cardiovasculares,^{vi} e incluso neuropatías, inmunodeficiencias y envejecimiento prematuro. Por todo esto es importante analizar cuál es la reactividad química intrínseca de compuestos de interés denominados como antioxidantes en presencia de especies dañinas.

Entonces, estudiar moléculas capaces de inhibir el estrés oxidativo es de crucial importancia para mantener un estatus de buena salud en la población. En particular la molécula de nuestro interés es la feniletilamina (FEA) una amina aromática simple, ésta es un neurotransmisor monoamínico biosintetizado a partir de la descarboxilación enzimática del amino ácido fenilalanina.^{vii} Se le han atribuido roles como neurotransmisor, neuromodulador o neuroprotector, es decir, tiene una importancia biológica significativa en la prevención y tratamiento de enfermedades neurodegenerativas.^{viii} En el presente trabajo se usa la química teórica computacional aplicando la metodología QM-ORSA^{ix} para el estudio de la interacción del radical hidroxiperoxilo (OOH) con una molécula de feniletilamina di-sustituida con los grupos funcionales hidroxilo (OH) y ácido carboxílico (COOH) en las posiciones orto y para respectivamente, a fin de obtener datos termodinámicos y cinéticos.

Discusión de resultados

Se construyó la molécula de feniletilamina di-sustituida en el programa computacional Gauss View 5.0. Para determinar el orden de deprotonación se propuso la ruta de deprotonación mostrada en la Figura 1. Se inicia con la molécula totalmente protonada debido al grupo amino que posee.

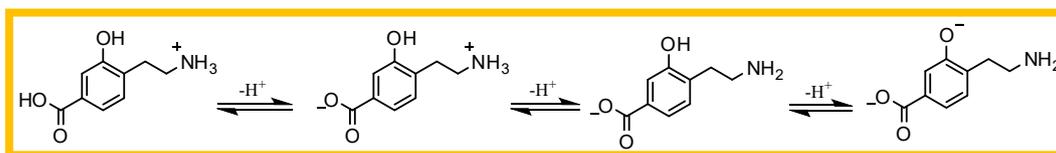


Figura 1. Orden de deprotonación de la feniletilamina di-sustituida.

Se calcularon los valores de pK_a para las diferentes deprotonaciones. Para ello se utilizó el método de parámetros empíricamente ajustados, esta es una estrategia teórica que disminuye las fuentes de error en el cálculo de pK_a .^x Para obtener los valores de pK_a se utilizó lo siguiente:

$$\Delta G_s(BA) = G_s(B) - G_s(A) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde $\Delta G_s(BA)$ es la diferencia de energía libre de Gibbs entre cada ácido (A) con su respectiva base conjugada (B), en solución acuosa. (a 298.15 K, y con unidades de kcal/mol).

$$pK_a = m\Delta G_s(BA) + C_0 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde m y C_0 son los parámetros ajustados según la metodología $M05-2X^{xi}/6-311+G(d,p)/SMD^{xii}$ para los grupos funcionales fenol, amino y carboxilo. Sus valores son para fenol $m=0.316$, $C_0=-81.497$, para amino $m=0.464$, $C_0=-121.00$ y para carboxilo $m=0.356$, $C_0=-94.380$.^x La población de las diferentes especies de la feniletilamina di-sustituida así como su disponibilidad dependen del pH en el ambiente polar. Por lo tanto, es importante conocer las fracciones molares al pH de interés que, para este trabajo, será el pH fisiológico ($pH=7.4$). Los valores de pK_a así como las fracciones molares se muestran en la tabla 1.

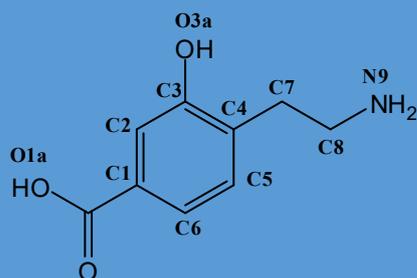
Tabla 1. Valores de pK_a y f_M ($pH=7.4$) para las diferentes especies de la feniletilamina di-sustituida, así como los valores de $\Delta G_s(GA)$ (kcal/mol).

		$\Delta G_s(GA)$	pK_a	f_M
FEA	P-N(ácido)	275.62	3.74	0.000218
	N-A(amino)	281.60	9.66	0.994303
	A-D(fenol)	289.39	9.95	0.005464
	D			0.000015

Conociendo cuales son las especies de la feniletilamina di-sustituida presentes en medio acuoso a pH fisiológico, se prosiguió a calcular los datos termodinámicos y cinéticos de cada uno de los diferentes sitios de reacción posibles para cada una de ellas frente al radical hidropéroxilo (OOH), y así poder determinar su eficiencia como antioxidante primario y poder combatir enfermedades neurodegenerativas como el Alzheimer y el Parkinson. Los datos de las energías libres de Gibbs de reacción para las diferentes especies se muestran en la tabla 2. Aquí se resumen los diferentes sitios de reacción estudiados para los diferentes mecanismos de reacción posibles como son transferencia de Hidrógeno (HT), formación de aducto radicalico (RAF) y transferencia electrónica simple.

Tabla 2. Energías libres de Gibbs de reacción con el radical $\cdot OOH$, ΔG (kcal/mol) a 298.15 K.

	Sitios de reacción	Protonada	Neutra	Anión	Dianión
	HT				
	O1a	17.98			
	O3a	1.27	-0.90	-1.65	
	C7	0.01	1.93	0.17	-0.61
	C8	15.36	14.78	4.63	4.44
	N9	26.11	20.82		
	RAF				
	C1	25.17	20.59	20.48	19.91
	C2	14.59	15.43	15.77	7.91
	C3	17.65	16.88	16.58	16.04
	C4	13.40	14.25	14.10	6.63
	C5	19.33	18.58	18.23	19.09
	C6	13.79	11.16	15.57	10.05
	SET	41.31	35.47	32.32	2.07



Como se observa en la Tabla 2, los datos en negrita son aquellos que se propone tendrán una cinética considerable para obtener coeficientes de velocidad importante para que la feniletilamina di-sustituida sea considerada como un buen depurador de radicales hidropéroxilo a pH fisiológico, a 298.15 K. En la tabla 3 se muestran los datos cinéticos disponibles.

Tabla 3. Energía libre de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger , kcal/mol) y constantes de velocidad total y global (con k_M) ($M^{-1}s^{-1}$) para las reacciones entre $\cdot OOH$ y feniletilamina di-sustituida, a pH=7.4 y 298.15 K.

	ΔG^\ddagger	k total	k global
SET	4.93	1.28E+09	1.92E+04
HT			
C7	12.92	7.05E+04	1.06

Conclusiones

Se estudió la actividad antioxidante primaria de un derivado de la feniletilamina, neurotransmisor biosintetizado, el ácido 4-(2-aminoetil)-3-hidroxi benzoico. Esta investigación incluye sitios y mecanismos de reacción, así como su importancia relativa. Se consideró la influencia del medio ambiente, en particular un medio polar y pH fisiológico. Se usó el funcional M05-2X, el conjunto de funciones de base 6-311+G(d,p) y el modelo de solvente continuo SMD. Los resultados mostraron que la feniletilamina di-sustituida es 16.24 veces más rápido para reaccionar con el radical hidropéroxilo que este último frente a la membrana lipídica, esto último porque la lipoperoxidación se da a un coeficiente de velocidad igual a

$1.18\text{E}+03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.^{xiii} Sin embargo es 4.67 veces menos eficiente que el Trolox, antioxidante de referencia; el cual tiene un coeficiente de velocidad igual a $8.96\text{E}+04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{xiv} frente a radicales peróxilo. Por esto último se concluye que el ácido 4-(2-aminoetil)-3-hidroxibenzoico es un buen pero no excelente antioxidante primario, a pH fisiológico y 298.15 K.

Bibliografía

- I. Marcus, S. C.; Mark, D.E.; Miral, D.; Joseph, L., *FASEB J.*, 2003, 17, 1195.
- II. Mukul, D.; Kishore, B.; Naveen, P. R.; Lalit, M. S., *Biochim Biophys Acta*, 2005, 209, 1722.
- III. (a) Butterfield, D. A.; Hensley, K.; Harris, M.; Mattson, M.; Carney, J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1994, 200, 710. (b) Hensley, K.; Carney, J. M.; Mattson, M. P.; Aksenova, M.; Harris, M.; Wu, J. F.; Floyd, R. A.; Butterfield, D. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1994, 91, 3270. (c) Butterfield, D. A.; Martin, L.; Carney, J. M.; Hensley, K., *Life Sci.* 1996, 58, 217. (d) Butterfield, D. A., *Chem. Res. Toxicol.* 1997, 10, 495. (e) Mattson, M. P., *Alz. Dis. Rev.* 1997, 2, 1. (f) Fay, D. S.; Fluet, A.; Johnson, C. J.; Link, C. D., *J. Neurochem.* 1998, 71, 1616.
- IV. (a) Boyd, N. F.; McGuire, V., *Free Radic. Biol. Med.* 1991, 10, 185. (b) Nelson, R. L., *Free Radic. Biol. Med.* 1992, 12, 161. (c) Knekt, P.; Reunanen, A.; Takkunen, H.; Aromaa, A.; Heliovarara, M.; Hakulinen, T., *Int. J. Cancer* 1994, 56, 379. (d) Omenn, G. S.; Goodman, G. E.; Thornquist, M. D., *N. Engl. J. Med.* 1996, 334, 1150.
- V. (a) Panasenko, O. M.; Nova, T. V.; Azizova, O. A.; Vladimirov, Y. A., *Free Radic. Biol. Med.* 1991, 10, 137. (b) Steinberg, D., *Circulation* 1991, 84, 1421. (c) Janero, D. R., *Free Radic. Biol. Med.* 1991, 11, 129. (d) Hodis, H. N.; Mack, W. J.; LaBree, L.; Cashin-Hemphill, L.; Sevanian, A.; Johnson, R.; Azen, S., *J. Am. Med. Assoc.* 1995, 273, 1849.
- VI. (a) Riemmersma, R. A.; Wood, D. A.; Macityre, C. C. A.; Elton, R. A.; Gey, K. F.; Oliver, M. F., *Lancet* 1991, 337, 1. (b) Salonen, J. T.; Nyyssonen, K.; Korpela, H.; Tuomilehto, J.; Seppanen, R.; Salonen, R., *Circulation* 1992, 86, 803. (c) Street, D. A.; Comstock, G.; Salkeldy, R.; Klag, M., *Circulation* 1994, 90, 1154. (d) Kushi, L. H.; Folsom, A. R.; Prineas, R. J.; Mink, P. J.; Wu, Y.; Bostick, R., *N. Engl. J. Med.* 1996, 334, 1156. (e) Stephens, N. G.; Parsons, A.; Schofield, P. M.; Kelly, F.; Cheesman, K.; Mitchison, M. J.; Brown, M. J., *Lancet* 1996, 347, 781.
- VII. Schnaitman, C; Erwin, V. G; Greenawalt, J. W. *J. Cell Biol.* 1967, 32, 719.
- VIII. Kumar, Y; Florvall, L; Ask, A. L; Ross, S. B; Holm, A. C; Ogren, S. O. *Acta Pharm. Suec.* 1983, 20, 349.
- IX. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R., *J Comput Chem*, 2013, 34, 2430.
- X. Galano, A; Pérez-González, A; Castañeda-Arriaga, R; Muños-Rugeles, L; Mendoza-Sarmiento, G; Romero-Silva, A; Ibarra-Escutia, A; Rebollar-Zepeda, A.M; León-Carmona, J.R; Hernández-Olivares, M.A; Alvarez-Idaboy, J.R. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2016, 56, 1715.
- XI. Zhao, Y; Schultz, N. E; Truhlar, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* 2006, 2, 364.
- XII. Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 6378.
- XIII. Sies, H., *Exp Physiol*, 1997, 82, 291.
- XIV. Alberto, M. E.; Russo, N.; Grand, A.; Galano, A., A physicochemical examination of the free radical scavenging activity of Trolox: Mechanism, kinetics and influence of the environment. *PCCP* 2013, 15, (13), 4642-4650.

Diseño y Modelamiento Teórico de Fármacos Antitumorales con base en Péptidos de Vanadio con Respuesta Incrementada a Microondas

Maricarmen Pérez Carrasco¹, Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante², Dr. José Antonio Guevara García¹.

¹Universidad Autónoma de Tlaxcala. Licenciatura en Química Industrial. Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología.

²Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Posgrado en Ciencias Químicas. Laboratorio de Química Teórica.

maricarmenperez01@gmail.com, jaguevarag@gmail.com, francisco.melendez@correo.buap.mx.

Resumen

Se muestra en el presente trabajo el diseño, optimización geométrica y cálculo de frecuencias de tres especies peptídicas con base en histidina coordinadas a la especie bisperoxovanadato, enlazadas al ácido-5-aminolevulínico, con potencial efecto antitumoral incrementado a microondas. Realizado con el paquete de Química Teórica NWChem, con tres modelos de solvatación: COSMO, SMD, implícita QM/MM, usando el método DFT, con el funcional B3LYP, la base 6-31+G* y el pseudopotencial LanL2TZ.

Introducción

El cáncer de mama es la principal causa de morbilidad hospitalaria por tumores malignos en la población de 20 años y más (18.7%) para el 2013. Para el tratamiento se emplean diversas técnicas, cómo lo son la quimioterapia, la radioterapia y termoterapia, las cirugías, la hormonoterapia o la combinación de algunos de estos métodos¹.

La termoterapia cómo tratamiento para el cáncer de mama ha tomado importancia en los últimos años y ha mostrado resultados prometedores. Al irradiar con microondas (MW) un tumor indicado con un sensor de platino se obtuvo un 68% de necrosis patológica, un 24% sin alteraciones en el área y un 8% de necrosis completa del tejido².

El desarrollo de fármacos con núcleos metálicos ha sido potencialmente aplicable a la termoterapia guiada por Resonancia Magnética de Imagen (MRI), la cual es una técnica mínimamente invasiva; ya que eleva la temperatura de los tumores, produciendo una hipertermia y permite un mejor diagnóstico por MRI³.

El vanadio utilizado como núcleo metálico en los fármacos ha demostrado estar asociado a la actividad biológica antitumoral. Las especies (mono/bis) peroxidovanadatos y polioxovanadatos obtenidas a partir de compuestos de vanadio con diferentes estados de oxidación (V(II-V)) han demostrado propiedades de ligantes naturales y alta habilidad de coordinación a compuestos orgánicos. También características geométricas compatibles con los sitios de coordinación cinéticamente lábiles necesarios y los conjuntos termodinámicamente adecuados para este tipo de actividad. A tal efecto, se dividió el potencial antitumoral en dos factores: (a) inhibir la proliferación de células tumorales e inducir la apoptosis y (b) limitar la invasión y la potencial metástasis en células neoplásicas⁴.

La fototerapia basada en el ácido 5-aminolevulínico (ALA) ha tomado importancia en medicina como una efectiva técnica para el tratamiento de variedad lesiones neoplásicas y desórdenes premalignos. En células mamarias, el ALA es metabolizado para la protoporfirina IX (PpIX), el precursor del grupo hemo y un potente fotosensibilizador. Clínicamente, cuando hay suficientes niveles intracelulares de PpIX (añadidos o sintetizados), el tejido marcado es irradiado con luz visible para activar el sensibilizador, lo cual produce una reacción en cadena que finaliza en la muerte celular⁵. Una buena manera de obtener profármacos de ALA que tengan propiedades fisicoquímicas mejoradas y selectividad a células específicas es unirlos a pequeños derivados peptídicos.

La mayor dificultad para introducir un agente terapéutico a una célula es atravesar la membrana celular, constituida por una barrera fosfolipídica impermeable para la mayor parte de las moléculas. Los transportadores peptídicos son proteínas de membrana integrales que permiten el paso de drogas peptídicas (peptidomiméticos). Los transportadores PEPT1 y PEPT2 se han encontrado en células mamarias, entre otros tipos de tejidos, éstos mismos incrementados en algunos tipos de tumores. Estas moléculas tienen la función de hacer pasar di- y tripéptidos, con especial estereoselectividad a enantiómeros-L, a través de la membrana^{6,7}.

Exposición

Las simulaciones teóricas computacionales permiten al investigador ahorrar recursos naturales y energéticos para llevar a cabo experimentos que se sabe, son inexactos o tienen un gran margen de error. Para el investigador, desarrollar un estudio teórico antes de las pruebas químicas y biológicas en el laboratorio no sólo le brindará un camino que seguir, también le evitará muchas posibles fallas.

Basándose en la estabilidad de los compuestos propuestos por Meléndez *et. al.* (2014) se desarrollan tres péptidos con potencial aplicabilidad a la termoterapia de cáncer de mama, los cuales se enlazan en el grupo carboxilo de la glicina a el ácido-5-aminolevulínico en el átomo de nitrógeno y éste radical debe funcionar como indicador tumoral⁸.

Para llevar a cabo un estudio de la interacción entre el canal peptídico y los fármacos prediseñados, éstos deben estar en un estado de solvatación, ya sea implícita o explícita. Se realiza un modelo de solvatación implícita basado en el Modelo de Solvatación Continua (COSMO) usando la constante dieléctrica del solvente elegido.

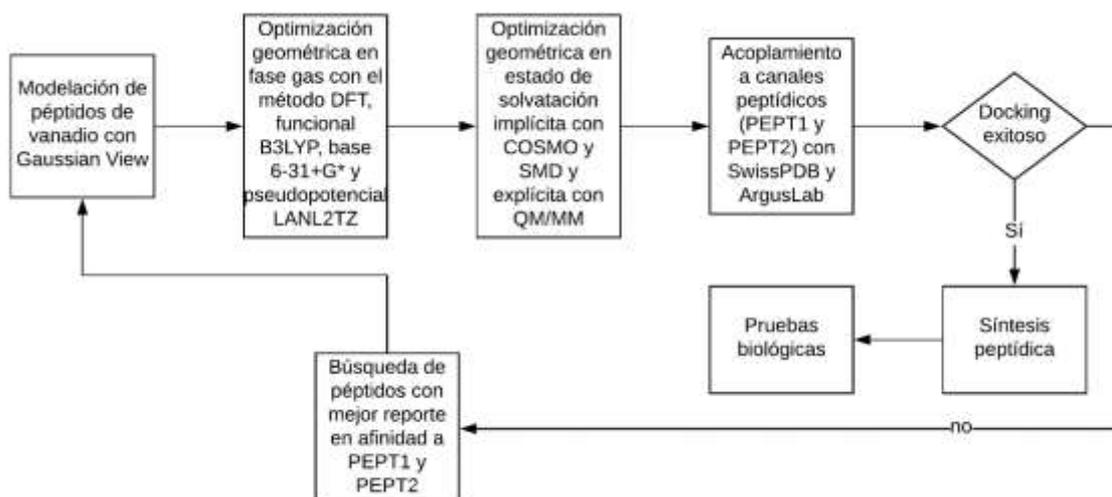
Materiales

Los estudios teóricos sólo necesitan un ordenador con procesador de textos, un visualizador y modelador tridimensional químico, acceso a internet, a un software que realice cálculos cuánticos y preferentemente conexión a una supercomputadora.

Métodos

Los cálculos fueron desarrollados con el paquete de Química Computacional NWChem 6.5.26243 en dos etapas. La primera la optimización y cálculo de frecuencias de las especies en fase gas y la segunda aplicando un modelo de solvatación continua (COSMO), un modelo de solvatación basado en la densidad (SMD) y con solvatación implícita.

La primera etapa se llevó a cabo con el método de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), el funcional B3LYP, la base 6-31+G* y el pseudopotencial LanL2TZ. En la segunda etapa, para el modelo de Solvatación continua, se utilizó la constante dieléctrica del agua 78.0. Para el modelo de Solvatación basado en la Densidad se utilizó agua como solvente. En el caso del modelo de solvatación implícita se realizó con un modelo híbrido de mecánica cuántica/mecánica molecular (QM/MM), localizando los péptidos en una caja cúbica de moléculas clásicas de agua de 30 Å; el sistema de agua fue tratado con el método clásico usando SPC/E. Todas las solvataciones se realizaron con la estructura optimizada obtenida previamente en la fase gas.



Discusión y resultados

Se obtuvieron las estructuras optimizadas para hacer posteriormente el acoplamiento con los canales peptídicos PEPT1 y PEPT2 para el estudio *in silico* del efecto de los fármacos antitumorales en células programadas con características a las células de cáncer de mama.

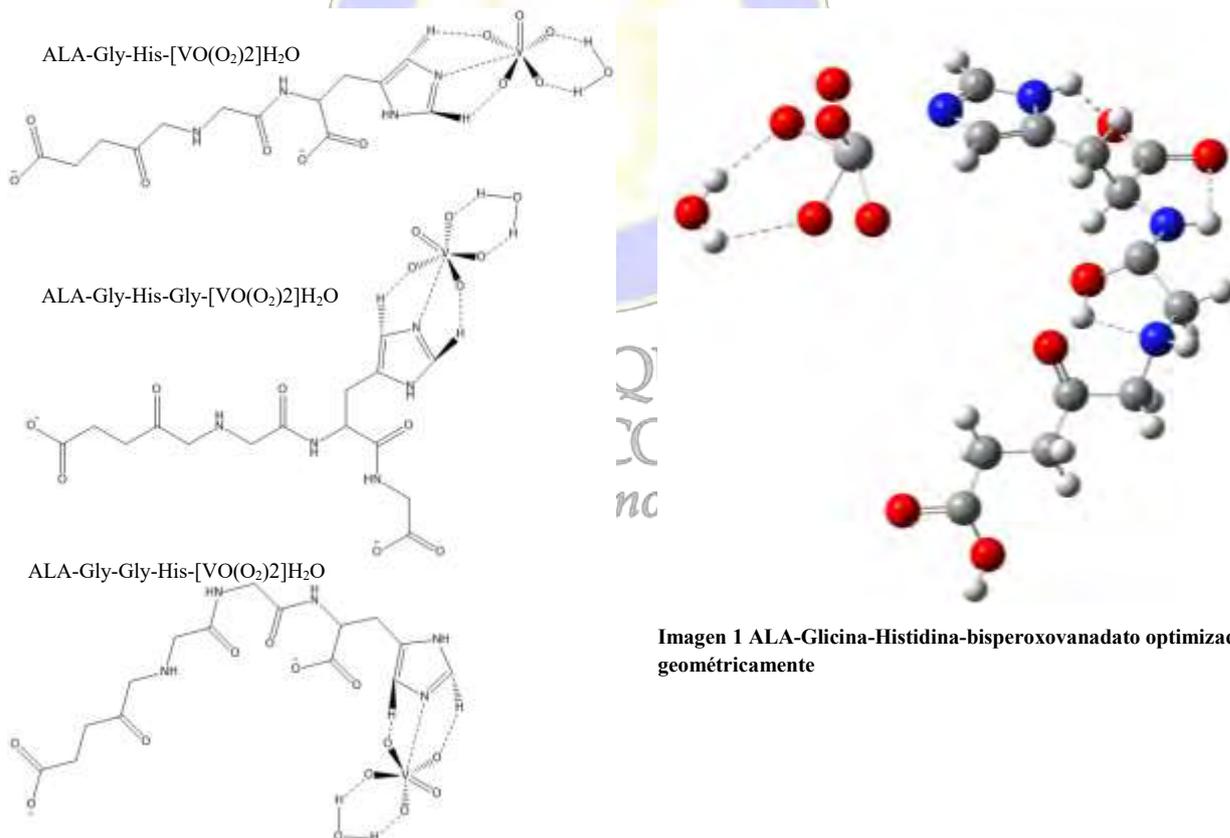


Imagen 2 Estructura bidimensional de las especies estudiadas.

Conclusiones

Los resultados y conclusiones serán presentados en la modalidad cartel del presente trabajo, en donde se detallan las energías libres de cada estado en las distintas especies; las longitudes de enlace, así como los ángulos de enlace. Los espectros de Infra Rojo de cada especie en estado de solvatación. La geometría optimizada y las condiciones de acoplamiento a los canales peptídicos PEPT1 y PEPT2.

Referencias

- (1) INEGI. Estadísticas a Propósito Del Día Mundial De La Lucha Contra El Cáncer De Mama (19 De Octubre). In *Inegi*; 2015; pp 1–14.
- (2) Fenn, A. J.; Mon, J. Thermochemistry method for treatment and prevention of breast cancer and cancer in other organs.
- (3) Hayashi, K.; Sato, Y.; Sakamoto, W.; Yogo, T. Theranostic Nanoparticles for MRI-Guided Thermochemotherapy: “Tight” Clustering of Magnetic Nanoparticles Boosts Relaxivity and Heat-Generation Power. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, 3 (1), 95–105.
- (4) Kioseoglou, E.; Petanidis, S.; Gabriel, C.; Salifoglou, A. The Chemistry and Biology of Vanadium Compounds in Cancer Therapeutics. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 2015, pp 87–105.
- (5) Giuntini, F.; Bourr??, L.; MacRobert, A. J.; Wilson, M.; Eggleston, I. M. Improved Peptide Prodrugs of 5-ALA for PDT: Rationalization of Cellular Accumulation and Protoporphyrin IX Production by Direct Determination of Cellular Prodrug Uptake and Prodrug Metabolization. *J. Med. Chem.* **2009**, 52 (13), 4026–4037.
- (6) Gola, G. F.; Di Venosa, G. M.; Sáenz, D. A.; Calvo, G. H.; Cabrera, G. M.; Casas, A. G.; Ramírez, J. A. Synthesis of Chemically Diverse Esters of 5-Aminolevulinic Acid for Photodynamic Therapy via the Multicomponent Passerini Reaction. *RSC Adv.* **2016**, 6 (92), 89492–89498.
- (7) Negom Kouodom, M.; Ronconi, L.; Celegato, M.; Nardon, C.; Marchi??, L.; Dou, Q. P.; Aldinucci, D.; Formaggio, F.; Fregona, D. Toward the Selective Delivery of Chemotherapeutics into Tumor Cells by Targeting Peptide Transporters: Tailored Gold-Based Anticancer Peptidomimetics. *J. Med. Chem.* **2012**, 55 (5), 2212–2226.
- (8) Melendez, F. J.; Degollado, A.; Castro, M. E.; Caballero, N. A.; Guevara-García, J. A.; Scior, T. Theoretical Study of the Structure, IR and NMR of the Bis-Peroxo- Oxovanadate Species Containing-Histidine Peptides. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 420, 149–158.

Estimación de parámetros empíricamente ajustados para calcular valores de pK_a de tioles de una manera rápida y confiable.

Adriana Pérez-González¹ Romina Castañeda-Arriaga² Brisa Verastegui² Mirzam Carreón-González³ Juan Raúl Álvarez-Idaboy³ Annia Galano²

¹ CONACYT - Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 Mexico, D.F., Mexico. ² Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 Mexico, D.F., Mexico. ³ Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Mexico, DF, Mexico. adriana_perez_3@hotmail.com

Resumen

Se proporcionan por primera vez dos parámetros empíricamente ajustados (m y C_0) para el cálculo de los valores de pK_a para tioles, a 74 niveles de teoría. Se obtuvieron mediante ajustes de mínimos cuadrados de la diferencia en la energía de Gibbs entre cada ácido y su base conjugada versus valores experimentales de pK_a . Todos los niveles de teoría probados tienen errores absolutos máximos inferiores a una unidad de pK_a . Se espera que los parámetros estimados aquí faciliten los cálculos de pK_a , usando estrategias basadas en estructura electrónica, con incertidumbres cercanas a las experimentales. Aunque el presente estudio trata solo con moléculas de modesta complejidad, parece ser un prometedor enfoque para obtener los valores pK_a de tioles de una manera rápida y confiable.

Introducción

El comportamiento ácido-base es inherente a numerosos compuestos químicos naturales y sintéticos. Dado que este comportamiento afecta otras propiedades como la solubilidad y la reactividad, tiene implicaciones importantes no solo en química sino también en otros campos de la ciencia como biología, medicina, farmacología, ciencia de los alimentos, etc. La acidez de los compuestos químicos se expresan cuantitativamente como pK_a , y permite anticipar la proporción de especies protonadas y desprotonadas a cualquier pH de interés.

Aunque existen técnicas experimentales para las mediciones de pK_a , puede convertirse en una tarea difícil cuando las especies de interés son ácidos muy fuertes o muy débiles, y también cuando son intermedios de vida corta o especies altamente tóxicas. [1] Una alternativa que ha sido ampliamente explorada es utilizar enfoques teóricos. [1-5] Si bien es atractiva, sigue siendo un esfuerzo no fácil, cuya principal desventaja es la frecuente falta de precisión. De hecho, las desviaciones bastante grandes, a partir de mediciones experimentales (alrededor de 2 unidades de pK_a) se aceptan actualmente como razonablemente precisas. [6] Por lo tanto, la búsqueda de estrategias computacionales capaces de producir estimaciones de pK_a con errores mucho más pequeños, alrededor de 0.5 unidades de pK_a , por ejemplo, sigue siendo un área de investigación importante y activa.

En el caso particular de los tioles, son compuestos ubicuos con papeles importantes en química, bioquímica y ciencias de los materiales. Por ejemplo, exhiben efectos antioxidantes, están involucrados en la regulación redox y se han utilizado en electrónica molecular y nanociencia. [7-12] Al mismo tiempo, los equilibrios ácido-base influyen significativamente en la reactividad y en las propiedades de los tioles. [13-16] Por lo tanto, conocer sus valores de pK_a es crucial para comprender adecuadamente el comportamiento químico de las moléculas.

Desafortunadamente, los valores experimentales de pK_a para los tioles de interés pueden no estar disponibles. Las principales dificultades con respecto a las estimaciones de pK_a de tioles, a partir de mediciones experimentales, surgen del hecho de que son bastante inestables. [17,18] Además, cuando se interesan en tioles de relevancia biológica, aparece otro problema. Sus valores de pK_a pueden estar fuertemente influenciados por el entorno químico. Por ejemplo, aunque el pK_a de residuos de cisteína es

usualmente de alrededor de 8.5, [19] puede cambiar significativamente, dependiendo del entorno de la proteína (o péptido), que varía entre 4.6 [20] y 9.9 [21].

Discusión de resultados

Se utilizaron un conjunto de entrenamiento incluyendo 23 tioles, que fueron elegidos para contener tantas variaciones estructurales como sea posible. Incluyen especies alifáticas y aromáticas, y para los últimos grupos funcionales con diversos efectos de donación y atracción de electrones en diferentes sitios de anillo. Su valor experimental pK_a varía de 4.7 a 11.2.

Se eligió otro conjunto llamado prueba que fuera completamente independiente del conjunto de entrenamiento, es decir, ninguna de las moléculas utilizadas para obtener los parámetros m y C_0 se incluyeron en el conjunto de prueba, que consiste en 10 tioles. Este conjunto también incluye una diversidad de características estructurales. La selección de los tioles en el conjunto de prueba se realizó buscando desviaciones de valores experimentales lo más grandes posibles, por lo que los errores reportados se pueden considerar como el límite superior. En consecuencia, se espera que el uso de los parámetros propuestos dé lugar a errores similares o inferiores a los obtenidos con el conjunto de prueba.

Los parámetros ajustados se obtuvieron a partir de una regresión lineal de los valores de pK_a experimentales frente a los $\Delta G_{S(BA)}$ calculados.

Los valores MUE más bajos, se obtuvieron para los cálculos DFT realizados con LC- ω PBE y ω B97X, mientras que el valor mayor de MUE es para PBE. En general, para todos los funcionales de la densidad probados, el tamaño del conjunto de bases tiene solo una influencia menor sobre las desviaciones de los valores experimentales. Probablemente esto se deba a que todos los conjuntos de bases analizados incluyen funciones difusas, que son cruciales para describir adecuadamente las especies aniónicas. El efecto más significativo del tamaño del conjunto de base se encontró para MP2, en particular cuando se usa el conjunto de bases más pequeño. Además, LC- ω P97 y ω B97X superan a los métodos CBS-QB3 y G3 (con MUE \sim 0.40 y 0.37 unidades de pK_a , respectivamente), que son significativamente más costosas desde el punto de vista computacional.

Los parámetros empíricamente ajustados (m y C_0) para calcular los valores pK_a de tioles, a diferentes niveles de teoría se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros empíricamente ajustados (m y C_0) para el cálculo de valores de pK_a de tioles, a diferentes niveles de teoría.

	6-31+G(d)		6-311+G(d)		6-311+G(d,p)		6-311++G(d,p)	
	m	C_0	m	C_0	m	C_0	m	C_0
MPWB1K	0.353	-93.957	0.352	-93.629	0.356	-95.629	0.351	-94.100
M05-2X	0.350	-91.867	0.353	-92.371	0.357	-94.639	0.354	-93.619
M06-2X	0.353	-92.784	0.355	-93.099	0.356	-94.274	0.356	-94.378
M06	0.343	-90.504	0.359	-95.056	0.360	-96.049	0.348	-92.578
B3LYP	0.340	-90.040	0.342	-90.208	0.345	-92.000	0.344	-91.979
cam-B3LYP	0.369	-98.029	0.368	-97.551	0.372	-99.715	0.380	-102.014
BMK	0.358	-94.172	0.363	-95.488	0.368	-97.845	0.368	-97.590
BHandHLYP	0.358	-95.511	0.357	-95.106	0.362	-97.386	0.362	-97.389

PBE	0.314	-82.117	0.317	-82.789	0.317	-83.419	0.317	-83.599
PBE0	0.333	-87.812	0.334	-88.119	0.335	-89.319	0.336	-89.585
TPSS	0.318	-84.172	0.318	-83.875	0.321	-85.688	0.322	-85.717
TPSSh	0.327	-86.666	0.329	-87.092	0.331	-88.620	0.332	-88.885
LC- ω PBE	0.378	-101.825	0.376	-101.108	0.381	-103.394	0.381	-103.420
ω B97X	0.389	-104.458	0.388	-103.743	0.396	-107.176	0.395	-106.997
ω B97XD	0.376	-100.881	0.379	-101.492	0.384	-104.130	0.382	-103.603
B2PLYP	0.344	-90.730	0.344	-90.767	0.347	-92.906	0.347	-93.040
B2PLYP-D	0.343	-90.738	0.345	-91.088	0.346	-92.782	0.349	-93.658
MP2	0.369	-97.615	0.360	-94.837	0.365	-99.096	0.361	-97.957
CBS-QB3	0.347	-93.259						
G3	0.353	-96.020						

Conclusiones

Dos parámetros empíricamente ajustados (m y C_0) para el cálculo de valores pK_a para tioles se proporcionan por primera vez, a 74 niveles de teoría. Los coeficientes fueron obtenidos por ajustes de mínimos cuadrados de ΔG_s (BA) frente a valores experimentales de pK_a usando un conjunto de entrenamiento de 20 tioles. La fiabilidad de esta aproximación de parámetros ajustados (FPA) se confirmó utilizando un conjunto de prueba, que incluye 10 moléculas. Se encontró que las desviaciones de los experimentos son sistemáticamente inferiores a 0.5 unidades de pK_a , en términos de errores absolutos promedio (MUE). Además, todos los niveles de teoría probados tienen errores absolutos máximos (MAE) inferiores a 1 unidad de pK_a . Se espera que los parámetros estimados faciliten cálculos de pK_a , utilizando estrategias basadas en la estructura electrónica, con incertidumbres cercanas a las experimentales. Aunque el presente estudio trata solo con moléculas de complejidad modesta, es decir, la fiabilidad de la FPA para sistemas más complejos aún no se estudia, parece ser una estrategia prometedora para calcular valores de pK_a de tioles de una manera rápida y confiable.

Bibliografía

1. Pliego Jr JR, Riveros JM (2002) Theoretical calculation of pK_a using the cluster-continuum model. *J Phys Chem A* 106:7434-7439.
2. Schüürmann G, Cossi M, Barone V et al. (1998) Prediction of the pK_a of carboxylic acids using the ab initio continuum-solvation model PCM-UAHF. *J Phys Chem A* 102:6706-6712.
3. da Silva CO, da Silva EC, Nascimento MAC (1999) Ab Initio Calculations of Absolute pK_a Values in Aqueous Solution I. Carboxylic Acids. *J Phys Chem A* 103:11194-11199.
4. Toth AM, Liptak MD, Phillips DL et al. (2001) Accurate relative pK_a calculations for carboxylic acids using complete basis set and Gaussian-n models combined with continuum solvation methods. *J Chem Phys* 114:4595-4606.

5. Galano A, Pérez-González A, Castañeda-Arriaga R et al. (2016) Empirically Fitted Parameters for Calculating pKa Values with Small Deviations from Experiments Using a Simple Computational Strategy. *J Chem Inf Model* 56:1714-1724.
6. Ho J, Coote ML (2009) A universal approach for continuum solvent pKa calculations: Are we there yet? *Theor Chem Acc* 125:3-21.
7. Murphy MP (2012) Mitochondrial thiols in antioxidant protection and redox signaling: Distinct roles for glutathionylation and other thiol modifications. *Antioxid Redox Signal* 16:476-495.
8. Ghibu S, Richard C, Vergely C et al. (2009) Antioxidant properties of an endogenous thiol: Alpha-lipoic acid, useful in the prevention of cardiovascular diseases. *J Cardiovasc Pharmacol* 54:391-398.
9. Short JD, Downs K, Tavakoli S et al. (2016) Protein thiol redox signaling in monocytes and macrophages. *Antioxid Redox Signal* 25:816-835.
10. Yang J, Carroll KS, Liebler DC (2016) The expanding landscape of the thiol redox proteome. *Mol Cell Proteomics* 15:1-11.
11. Reddy P, Jang SY, Segalman RA et al. (2007) Thermoelectricity in molecular junctions. *Science* 315:1568-1571.
12. Tan SF, Wu L, Yang JKW et al. (2014) Quantum plasmon resonances controlled by molecular tunnel junctions. *Science* 343:1496-1499.
13. Ivanova LV, Cibich D, Deye G et al. (2017) Modeling of S-Nitrosothiol–Thiol Reactions of Biological Significance: HNO Production by S-Thiolation Requires a Proton Shuttle and Stabilization of Polar Intermediates. *ChemBioChem* 18:726-738.
14. Ding S, Ghosh P, Lunsford AM et al. (2016) Hemilabile Bridging Thiolates as Proton Shuttles in Bioinspired H₂ Production Electrocatalysts. *J Am Chem Soc* 138:12920-12927.
15. Bandyopadhyay S, Chattopadhyay S, Dey A (2015) The protonation state of thiols in self-assembled monolayers on roughened Ag/Au surfaces and nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys* 17:24866-24873.
16. Jao SC, Ospina SME, Berdis AJ et al. (2006) Computational and mutational analysis of human glutaredoxin (thioltransferase): Probing the molecular basis of the low pKa of cysteine 22 and its role in catalysis. *Biochemistry* 45:4785-4796.
17. Wu J, Huang R, Wang C et al. (2013) Thiol-inducible direct fluorescence monitoring of drug release. *Org Biomol Chem* 11:580-585.
18. Andres T, Eckmann L, Smith DK (2013) Voltammetry of nitrobenzene with cysteine and other acids in DMSO. Implications for the biological reactivity of reduced nitroaromatics with thiols. *Electrochim Acta* 92:257-268.
19. Zhang ZY, Dixon JE (1993) Active site labeling of the yersinia protein tyrosine phosphatase: The determination of the pKa of the active site cysteine and the function of the conserved histidine 402. *Biochemistry* 32:9340-9345.
20. Madzellan P, Labunska T, Wilson MA (2012) Influence of peptide dipoles and hydrogen bonds on reactive cysteine pKa values in fission yeast DJ-1. *FEBS J* 279:4111-4120.
21. Jensen KS, Pedersen JT, Winther JR et al. (2014) The pKa value and accessibility of cysteine residues are key determinants for protein substrate discrimination by glutaredoxin. *Biochemistry* 53:2533-2540.

Optimización global simultánea de la geometría y multiplicidad de cúmulos pequeños de cobre, Cu_n ($2 \leq n \leq 20$) utilizando DFTB+

Rosa Luz Camacho Mendoza¹, Uriel Josafat Rangel Peña¹, Julián Cruz Borbolla¹, José Manuel Vásquez Pérez¹, José Guadalupe Alvarado Rodríguez¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

rosa_camacho@uah.edu.mx

Resumen

Los cúmulos de cobre se consideran sistemas de interés debido a sus propiedades químicas y físicas las cuales les confieren aplicaciones en diferentes áreas de investigación. La reactividad de los cúmulos varía en función del número de átomos presentes ya que al momento de adicionar o retirar un átomo, se observan cambios significativos en propiedades como; potencial químico, dureza, electrofilicidad, y energía de atomización. Esto se corroboró en el presente trabajo para cúmulos de cobre [Cu_n ($2 \leq n \leq 20$)], los cuales fueron analizados en el contexto de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, estos se modelaron aplicando; el criterio de la segunda diferencia de energía, búsqueda conformacional mediante simulaciones de recocido molecular, la teoría de enlace, barrido de multiplicidades y comparación de los resultados experimentales con cálculos teóricos, concluyendo que la metodología DFTB+ es idónea para determinar mínimos globales en este tipo de sistemas.

Introducción

El cobre (Cu) se ha convertido en un material esencial en las actividades de la sociedad moderna, se emplea en la producción y transmisión de energía, electrodomésticos, vehículos, construcciones, tuberías de agua y calefacción, (Soulier, Glöser-Chahoud, Goldmann, & Tercero Espinoza, 2018). Los cúmulos de Cu han llamado la atención debido a sus propiedades físicas y químicas representativas, las cuales les confiere potencial aplicación en la medicina diagnóstica y terapéutica, catálisis, como sensores químicos, entre otros (Liu & Astruc, 2018). Por otra parte la pequeña diferencia de energía entre los niveles *s* y *d* sugiere que los efectos de hibridación pueden jugar un papel importante en cúmulos pequeños al determinar las propiedades electrónicas y estructurales (Massobrio, Pasquarello, & Car, 1995). Adicionalmente se sabe que las propiedades de los cúmulos están en función del número de átomos presentes y cambian radicalmente al momento de adicionar o retirar un átomo del cúmulo. Además, la búsqueda de mínimos globales en los cúmulos metálicos ha sido un reto en los últimos años (Balbuena, Derosa, & Seminario, 1999; Jaque & Toro-Labbé, 2002), una propuesta a esta problemática es aplicar dinámicas con DFTB+ en este tipo de sistemas.

Metodología

A fin de encontrar los mínimos globales en cúmulos de Cu, se realizaron simulaciones de dinámica molecular con el software DFTB+ (Aradi, Hourahine, & Frauenheim, 2007; Balbuena et al., 1999). Los cálculos de fuerza se efectuaron con carga autoconsistente DFT, en el nivel de teoría TB (SCC-DFTB) con los parámetros de Slater-Koster utilizando la polarización de espín colineal. La temperatura se controló con el termostato de cadena Nosé-Hoover y una frecuencia de acoplamiento de 1000 cm^{-1} . En la optimización de geometría se seleccionó un registro lineal para enfriar el sistema de 1200 K a 10 K en 75000 pasos.

Por otra parte, la temperatura electrónica se mantuvo igual a la temperatura iónica programada a lo largo de las simulaciones de dinámica molecular. Se permitió la relajación del espín total, que se implementa en el programa DFTB+ mediante el uso de un nivel común de Fermi en ambos canales de espines α y β . La simetría de cada cúmulo optimizado se analizó para detectar las diferencias entre las geometrías obtenidas del recocido molecular.

Posteriormente se realizó una optimización de las geometrías obtenidas de los cúmulos de Cu₂-Cu₉ producto de las dinámicas con DFTB+, de estas se eligió el sistema que presentaba la menor energía entre los conformeros. Estas geometrías se optimizaron empleando el funcional PBE, y se analizaron dos bases diferentes; SDD y LANL2DZ. Resulta pertinente señalar que a fin de encontrar los resultados que reproduzcan los datos experimentales se realizó un barrido de las multiplicidades, tanto de los cúmulos pares como impares. Los cúmulos pares se optimizaron con multiplicidades (M) M=1, 3 y 5; mientras que los cúmulos impares se optimizaron con M=2 y 4.

En una etapa posterior se realizó la selección de las geometrías con las multiplicidades más bajas y se calculó la energía del sistema al agregar o retirar un electrón, manteniendo la geometría. Las energías de los cúmulos pares con M=1 se calcularon con M=2, 4 y 6; mientras que la energía de los cúmulos impares con M=2 se calcularon con M=1, 3 y 5.

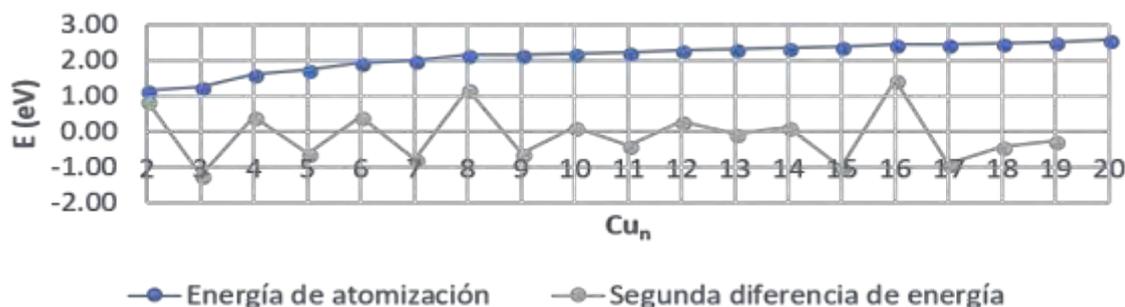
Resultados y discusión

La búsqueda de mínimos globales en los cúmulos metálicos de Cu se realizó con dinámicas utilizando DFTB+. Los resultados obtenidos de las propiedades estructurales y electrónicas con el funcional PBE y las bases SDD y LANL2DZ fueron muy cercanas a lo reportado experimentalmente como se puede observar (Tabla 1) en los valores del potencial de ionización (PI) y el valor cuadrático medio o RMS (del inglés root mean square) para los cúmulos de Cu_n; n=2-9. En esta tabla se observó que la base LANL2DZ, tiene un RMS menor que la base SDD, por lo que todas las propiedades se calcularon aplicando la metodología PBE/LANL2DZ. Los cúmulos pares se encontró que poseen un mayor PI que los impares, esto debido a la estabilidad que les confiere el poseer una capa cerrada (Jaque & Toro-Labbé, 2002).

Cúmulo	Cu2	Cu3	Cu4	Cu5	Cu6	Cu7	Cu8	Cu9	RMS
SDD	8.31	7.06	6.96	6.58	7.24	6.73	6.83	6.24	0.108
LANL2DZ	8.01	5.92	6.70	6.33	7.12	6.52	6.73	6.09	0.064
Experimental	7.90	5.80	7.15	6.30	7.15	6.10	7.15	5.34	

Tabla 1 Potenciales de ionización (PI) calculados con PBE, valor experimental de PI y RMS para cúmulos de Cu_n; n=2-9, todos los valores están en eV.

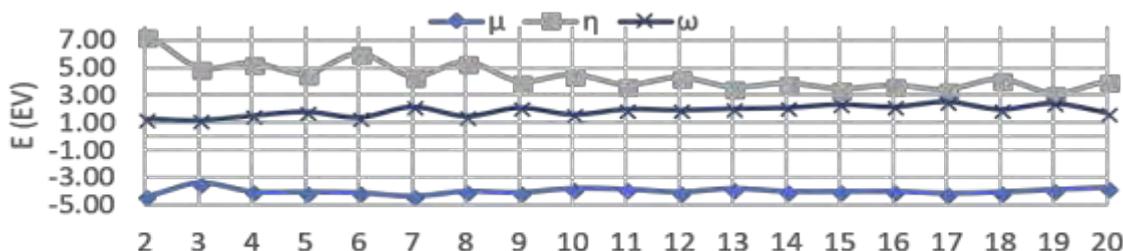
En una segunda etapa la estabilidad de los cúmulos se analizó mediante la energía de atomización por átomo y la segunda diferencia de energía (Gráfica 1). Respecto de la energía de atomización, los valores encontrados aumentan conforme el tamaño del cúmulo aumenta, esta tendencia coincide con lo reportado en otros sistemas. Mientras que al realizar el cálculo de la segunda diferencia de energía se puede encontrar que los picos más altos indican mayor estabilidad del cúmulo, encontrando que los cúmulos Cu₂, Cu₈, y Cu₁₆ fueron los más estables (Weigend & Ahlrichs, 2010).



Gráfica 1. Energía de atomización y cálculo de la segunda diferencia de energía para los cúmulos (Cu_n; n=2-20) obtenidos con PBE/LANL2DZ.

En el análisis de la reactividad de los cúmulos se consideró; la dureza, potencial químico y electrofilicidad (Gráfica 2). Observándose que los cúmulos impares presentan un mayor potencial químico, debido a que

si llegaran a una capa cerrada esta les conferiría una mayor estabilidad. Por otra parte, la dureza disminuye a medida que la cantidad de átomos en el cúmulo aumenta. Además de que los cúmulos pares poseen una mayor dureza, esto se explica teniendo en cuenta que poseen una capa cerrada, siendo más estables en comparación a los impares. La electrofilicidad muestra que los cúmulos impares presentan una mayor electrofilicidad respecto de los pares, esto podría indicar que los cúmulos impares presentan una menor estabilidad y se ven más propensos a interactuar con especies nucleofílicas (Gázquez, Cedillo, & Vela, 2007).



Gráfica 2. Parámetros de reactividad (μ , η , ω) en eV, de los cúmulos de cobre calculados en el nivel de teoría PBE/ LANL2DZ.

Conclusiones

Al realizar la determinación del mínimo global para este tipo de sistemas es factible concluir que la metodología DFTB+ se considera adecuada y confiable, ya que al comparar los resultados obtenidos con datos experimentales presentaron desviaciones mínimas.

Del análisis de las geometrías así como de los parámetros de reactividad de los cúmulos de Cu_n ($2 \leq n \leq 20$) se concluye que los cúmulos pares presentan una mayor estabilidad respecto de los cúmulos impares, por lo que estos últimos podrían interactuar como nucleófilos preferentemente.

Las propiedades de los cúmulos se modifican por el número de átomos presentes, esto es viéndose favorecidas en su reactividad al aumentar el número de átomos.

Referencias

- Aradi, B., Hourahine, B., & Frauenheim, T. (2007). DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method †. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26), 5678–5684. <https://doi.org/10.1021/jp070186p>
- Balbuena, P. B., Derosa, P. A., & Seminario, J. M. (1999). Density Functional Theory Study of Copper Clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(15), 2830–2840. <https://doi.org/10.1021/jp982775o>
- Gázquez, J. L., Cedillo, A., & Vela, A. (2007). Electrodonating and Electroaccepting Powers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(10), 1966–1970. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>
- Jaque, P., & Toro-Labbé, A. (2002). Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7), 3208–3218. <https://doi.org/10.1063/1.1493178>
- Liu, X., & Astruc, D. (2018). Atomically precise copper nanoclusters and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.001>
- Massobrio, C., Pasquarello, A., & Car, R. (1995). Structural and electronic properties of small copper clusters: a first principles study. *Chemical physics letters*, 238(4–6), 215–221.

Soulier, M., Glöser-Chahoud, S., Goldmann, D., & Tercero Espinoza, L. A. (2018). Dynamic analysis of European copper flows. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.013>

Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2010). Quantum chemical treatments of metal clusters. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915), 1245–1263. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0268>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio teórico de la transferencia electrónica en reacciones entre complejos ternarios de Cu(II) y cisteína.

Lillian G. Ramírez-Palma,^{1,2} Juan C. García-Ramos,³ Lena Ruiz-Azuara,⁴ Fernando Cortés-Guzmán^{1,2*}

1. Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, C.U. Ciudad de México, México
2. Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 14.5, Toluca, México
3. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, B.C., México
4. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, C.U. Ciudad de México, México

fercor@unam.mx, lila.gis.rp@gmail.com

Las Casiopeínas® son una familia de complejos de Cu(II) que ha sido estudiada en sistemas *in vitro* e *in vivo*, mostrando genotoxicidad, citotoxicidad y actividad antineoplásica. Estos compuestos interactúan con reductores endógenos al catalizar la reacción de formación del enlace disulfuro, mediante un mecanismo de transferencia electrónica. El objetivo de este trabajo es el estudio de dicha reacción, involucrada en el reconocimiento molecular de las Casiopeínas®, mediante cálculos DFT y el análisis de las propiedades electrónicas derivadas de la densidad electrónica, ayudando a la comprensión del mecanismo de interacción de los compuestos de Cu(II) con el ADN.

Introducción

La familia de complejos de cobre (II) llamados Casiopeínas®¹ han sido evaluados en condiciones *in vitro* e *in vivo* mostrando citotoxicidad², genotoxicidad³ y actividad antineoplásica⁴, lo que justifica el interés por considerarlos objeto de estudio en este trabajo.

Estudios recientes de la cinética para la reacción de oxidación de glutatión (GSH) catalizada por un átomo de cobre, proponen que el primer paso de reacción involucra la formación rápida de un complejo Cu-Glutatión, siendo la coordinación por parte del grupo tiol. El segundo paso de la reacción, un paso más lento en comparación al primero, es la completa oxidación del grupo tiol hasta la formación de un enlace disulfuro entre dos moléculas de GSH, pasando por un intermediario reactivo en que dos radicales glutatilo están coordinados al centro metálico.⁵

Este trabajo reportado y los datos experimentales obtenidos hasta el momento han permitido proponer el mecanismo de acción de la figura 1⁶, sin embargo, se ha dificultado la obtención experimental de los intermediarios formulados; es por ello que mediante la química computacional se busca dar soporte a dichos resultados experimentales.

El objetivo general de este trabajo es profundizar en el entendimiento de la actividad nucleasa de estos compuestos metálicos, haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad y el análisis de las propiedades atómicas derivadas de la densidad electrónica. Se pretende conocer más acerca de los procesos redox que éstos complejos pudieran efectuar a nivel biológico.

Métodos Computacionales

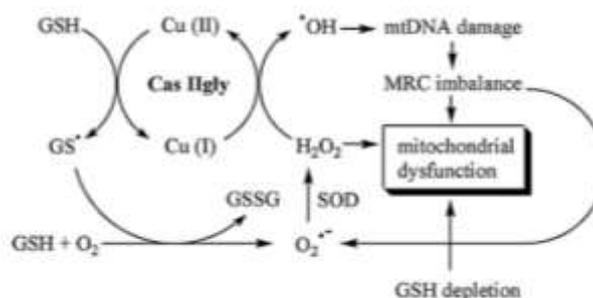


Figura 2. Mecanismos propuesto para la interacción de Casiopeínas® con reductores endógenos.

Todos los cálculos se realizaron con la Teoría de Funcionales de la Densidad usando el nivel de teoría m05-2x/LanL2DZ en el programa Gaussian09. Las propiedades atómicas derivadas de la densidad electrónica fueron calculadas a partir de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas con la paquetería AIMAll. La figura 2 muestra la propuesta mecanística estudiada en este trabajo, para el análisis de la interacción entre las Casiopeínas® y los tioles.

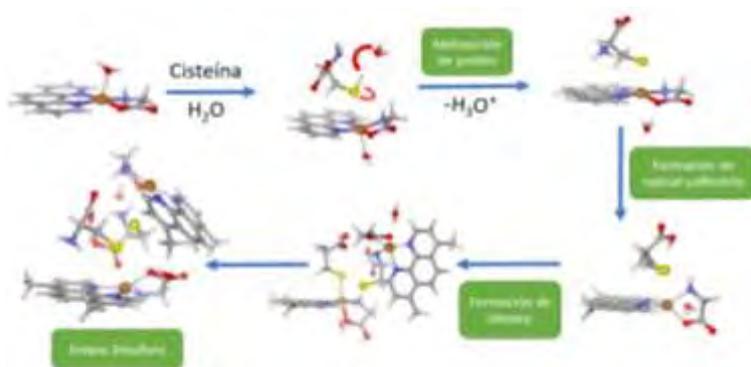


Figura 3. Mecanismo que propicia la transferencia electrónica entre el átomo de cobre(II) y el átomo de azufre.

Resultados

Abstracción de protón

Se propuso que una molécula de disolvente (H_2O) puede actuar como nucleófilo y acercarse a abstraer el protón del grupo sulfhidrilo, este proceso se muestra en la figura 3. Dicho proceso tiene una barrera energética de aproximadamente 2 kcal/mol, por lo que se trata de un proceso favorable.

Además, se observó que la pérdida del protón favorece la interacción Cu-S, disminuyendo la distancia de enlace entre estos átomos.

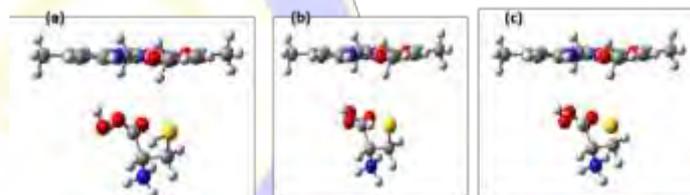
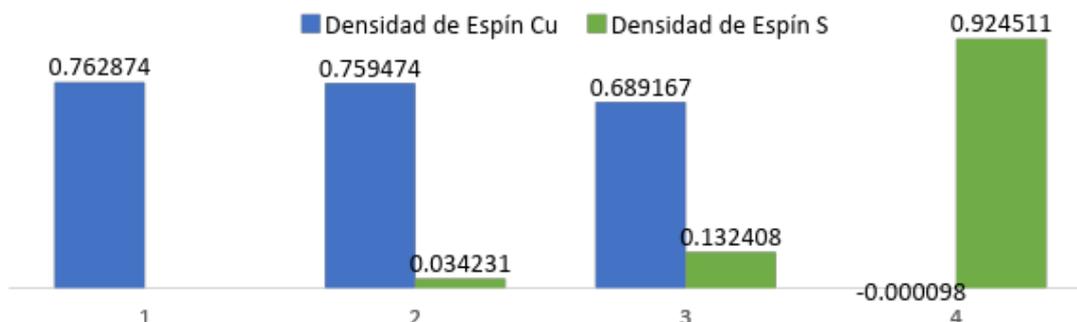


Figura 4. Seguimiento de abstracción de protón del grupo sulfhidrilo.

Cambio en densidad de espín: formación de radical tiol

Inicialmente se consideraron cuatro estructuras clave para este estudio; 1) la estructura del complejo en ausencia de cisteína; 2) el complejo en presencia de una molécula de cisteína coordinada al átomo de cobre en la posición axial libre que tienen las Casiopeínas® corresponde a una geometría octaédrica, siendo la distancia de enlace Cu-S de 2.54 Å; 3) una vez que una molécula de agua abstraigo el protón del grupo sulfhidrilo, fue posible identificar una geometría bipirámide trigonal, con una distancia de enlace Cu-S de 2.38 Å; y 4) cuando la cisteína se aleja hasta 5 Å de distancia (Cu-S), el complejo cambia a una geometría



tetraédrica, correspondiente a una especie de Cu(I). Para estas estructuras se estudiaron las propiedades atómicas derivadas de la densidad conforme avanza la reacción, el gráfico 1 muestra los resultados comenzando en la geometría 1 y terminando en la geometría 4, se identificó el cambio en la densidad de espín del cobre y del azufre, es decir, el cambio en el estado de oxidación del centro metálico desde (II) a (I). Podemos notar que inicialmente el cobre (barras azules) tiene una densidad de espín de 0.76 electrones. Conforme la reacción avanza, dicho valor va disminuyendo hasta perderse por completo esta densidad de espín. Mientras que en el átomo de azufre ocurre el comportamiento inverso, conforme la reacción avanza va ganando densidad de espín, contribuyendo así a la formación de un radical tiilo.

Formación de dímeros y enlace disulfuro

Tomando como punto de partida la geometría que se esperaría como producto de la transferencia electrónica, se llevó a cabo la formación de un dímero que propiciará la formación del enlace disulfuro. La geometría del dímero fue optimizada en los estados electrónicos triplete y singulete. En el caso del estado triplete, se observó una distancia de enlace S-S de 2.90 Å, mientras que en el estado singulete la distancia S-S es de 2.29 Å, siendo esta última muy cercana a la distancia de enlace en la cistina (2.25 Å).

Perfil de reacción

Hasta el momento, un aproximado del perfil energético de la reacción se muestra en el gráfico 2. Inicialmente, el complejo interacciona con una especie tiolada formándose una especie con geometría octaédrica, con el azufre coordinado al cobre en la posición axial libre de la Casiopeína® (*Octaedro*). Posteriormente, se lleva a cabo la abstracción del protón del grupo sulfhidrido mejorando así la unión S-Cu.

Conforme la distancia Cu-S cambia se observa la formación de la geometría bipirámide trigonal a partir del cual ocurre la transferencia electrónica (BPT). En seguida, el átomo de azufre comienza a alejarse hasta antes de la transferencia inmediata de densidad de espín (BPT 3.95 Å); dicha geometría se estabiliza cuando se dimeriza en un estado triplete y la densidad de espín aún se encuentra en el cobre (*Dímero $\rho_{S,Cu}$* azul) pero no en un estado singulete (*Dímero $\rho_{S,Cu}$* verde). A continuación, ocurre la transferencia electrónica desde el cobre al azufre en el dímero triplete (*Dímero $\rho_{S,S}$* azul) y ocurre el cambio en el estado electrónico debido al cruce entre sistemas llegando al producto de reacción correspondiente al dímero en estado electrónico singulete (*Dímero singulete* verde).

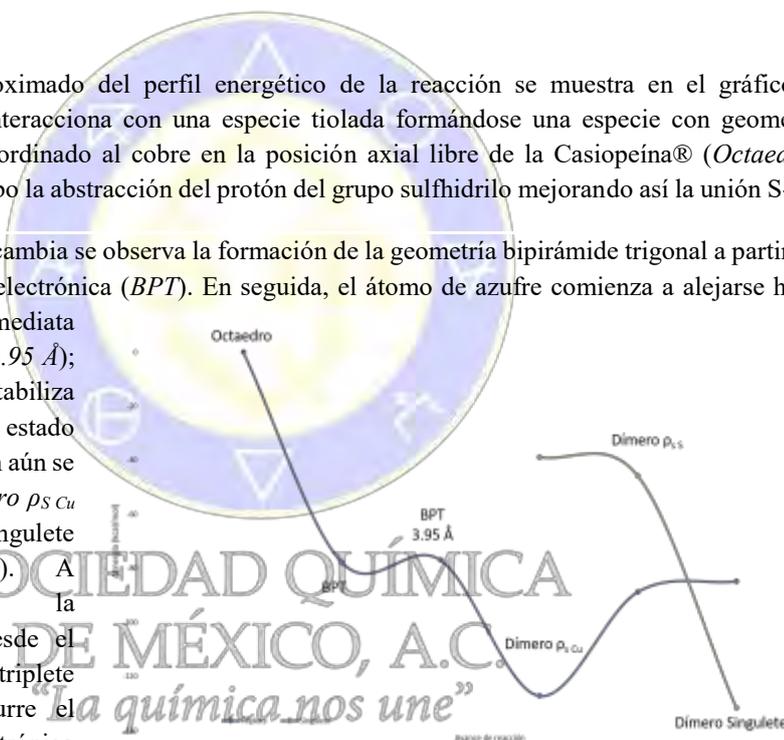


Gráfico 2. Perfil energético de la reacción en estudio.

Conclusiones

El perfil energético presenta cambios muy pronunciados que esperamos se reduzcan cuando se tomen en cuenta los efectos del disolvente y mejores aproximaciones a las correlaciones estática y dinámica. También es necesario buscar mejores métodos computacionales para la determinación del cruce entre ambos estados.

Referencias

- (1) Ruiz Azuara, L. Process to obtain new mixed copper aminoacidate complexes from phenylatephenanthroline to be used as anticancerogenic agents. RE 35,458, 1992.
- (2) De Vizcaya-Ruiz, a.; Rivero-Müller, a.; Ruiz-Ramirez, L.; Howarth, J. a.; Dobrota, M. *Toxicology* **2003**, 194 (1–2), 103–113.

- (3) Ruiz-Ramírez, L.; Gracia-Mora, I.; de la Rosa, M. E.; Sumano, H.; Gomez, C.; Arenas, F.; Gomez, E.; Pimentel, E.; Cruces, M. *Proc. 6th Int. Conf. Bioorganics* **1993**, 615.
- (4) Ruíz-Ramírez, L.; de la Rosa, M. E.; Gracia-Mora, I.; Mendoza, G.; Pérez, G.; Ferrer-Sueta, G.; Tovar, A.; Breña, M.; Gutiérrez, P.; Cruces Martínez, M. P.; Pimentel, E.; Natarajan, A. T. *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 207.
- (5) Ngamchuea, K.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (44), 15937–15944.
- (6) Kachadourian, R.; Brechbuhl, H. M.; Ruiz-Azuara, L.; Gracia-Mora, I.; Day, B. J. *Toxicology* **2010**, 268 (3), 176–183.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio teórico y experimental de la interacción de antibióticos con fullereno empleando métodos DFT

Julián Cruz-Borbolla¹, Nancy K. Nieto¹, José A. Rodríguez¹, Israel S. Ibarra¹, José M. Vásquez-Pérez²

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

²CONACyT Reaserch Fellow, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

jcruz@uaeh.edu.mx; josear@uaeh.edu.mx

Resumen

Se realizó un estudio teórico de los antibióticos ciprofloxacino, norfloxacino, sulfametoxazol, tetraciclina y oxitetraciclina con la molécula de fullereno para evaluar las posibles interacciones fullereno-antibiótico responsables de la detección y cuantificación simultánea de los antibióticos en muestras de alimentos empleando un método de cromatografía electrocinética de micro emulsión. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular para cada sistema de antibiótico-fullereno a temperaturas constantes de 600, 900 y 1200 K con el software DFTB+. Las configuraciones más favorables de cada interacción se optimizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-31G**. Los cálculos DFT mostraron que las interacciones de tipo π - π y de Van der Waals entre las moléculas de antibiótico y fullereno son las responsables de la movilidad de los antibióticos en muestras de alimentos donde el fullereno es utilizado como una fase pseudoestacionaria.

Introducción

El empleo de antibióticos en medicina veterinaria puede conducir a la presencia de residuos de estos compuestos en productos derivados de animales, lo que puede producir resistencia a antibióticos, o posibles reacciones alérgicas en humanos [1]. Se ha reportado, que la gran mayoría de los alimentos se encuentren contaminados con antibióticos. Por esta razón la Unión Europea y la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación establecieron límites máximos en los que estos residuos se pueden encontrar en el tejido animal. Como consecuencia se hizo necesario el desarrollo de metodologías que permitan la determinación de antibióticos en los alimentos [2].

La electroforesis capilar ha sido una técnica aplicada en el análisis de antibióticos presentes en alimentos; el problema radica en la diferencia y/o similitud estructural de los analitos, que los hace difíciles de separar [3]. El empleo de diferentes tensoactivos, polímeros impresos en forma molecular, oro, nanopartículas y nanoestructuras de carbono han comenzado a ser una alternativa para mejorar la resolución [4]. En la actualidad existe un creciente interés en el empleo de nanoestructuras de carbono como aditivo, como es el caso del fullereno. A fin de evaluar las posibles interacciones fullereno-antibiótico responsables de la detección y cuantificación simultánea de los analitos en muestras de alimentos, se realizó un estudio teórico entre las moléculas de ciprofloxacino (CP), norfloxacino (NOR), oxitetraciclina (SMX) y tetraciclina (TC) con el fullereno empleando la teoría de funcionales de la densidad.

Metodología

Se realizó una búsqueda estocástica de los conformeros de mínima energía entre las moléculas de los antibióticos y el fullereno utilizando simulaciones de dinámica molecular a temperaturas constantes de 600, 900 y 1200 K con el software DFTB+ [5]. El tiempo total de simulación fue de 40 ps con un paso de 2 fs, manteniendo la temperatura constante con el termostato de Nosé-Hoover, utilizando el conjunto de parámetros de Slater-Köster 3ob para moléculas orgánicas [6].

Los complejos estables antibiótico-fullereno se optimizaron con el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP y la base orbital 6-31G**, utilizando el software Gaussian 09 [7]. Posterior a su optimización, se hizo el cálculo de frecuencias de todos los sistemas para confirmar los mínimos,

correspondiente a cero frecuencias imaginarias. Se realizó un análisis termodinámico de las energías de enlace, y todos los datos fueron corregidos con la energía de punto cero (ZPE). Para explorar la naturaleza de las interacciones se realizó el análisis de la densidad electrónica con el programa MultiWFN, graficando los puntos críticos de enlace y las trayectorias de enlace con Wolfram Mathematica.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las configuraciones de adsorción más estables de cada antibiótico adsorbidas en la superficie del fullereno. Así mismo, se muestran los puntos críticos y trayectorias de enlace de las interacciones moleculares calculadas a partir de la densidad electrónica correspondiente. La presencia de trayectorias de enlace entre los átomos de hidrógeno y fullereno, son indicativos de interacciones de Van der Waals, como se ve en los cinco antibióticos.

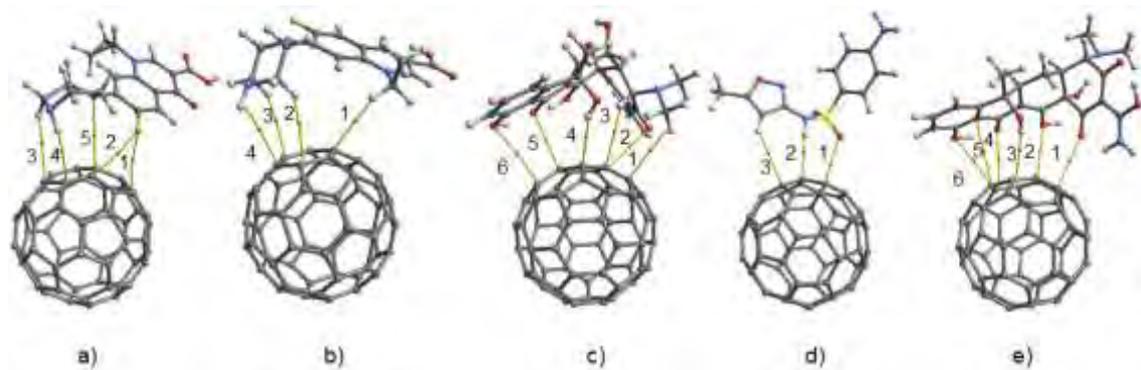


Figura 5 Geometrías más estables de las adsorciones de fullereno-antibióticos y los puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace de las interacciones intermoleculares de: a) CP, b) NOR, c) OTC, d) SMX, e) Tc.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros topológicos de la densidad electrónica calculados en cada punto crítico de enlace. Estos parámetros incluyen la densidad electrónica (ρ), el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$), la densidad de energía cinética (G), la densidad de energía potencial (V), la densidad de energía total (H) y la energía de contacto (E_c).

SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Antibiotic	BCP	ρ (a.u.)	$\nabla^2\rho$ (a.u.)	G (a.u.)	V (a.u.)	H (a.u.)	E_c (kcal/mol)
CP	1	0.00431	0.02020	0.00389	-0.00272	0.00116	-0.85465
	2	0.00437	0.02046	0.00393	-0.00275	0.00118	-0.86211
	3	0.00217	0.00639	0.00121	-0.00082	0.00039	-0.25748
	4	0.00565	0.01664	0.00328	-0.00239	0.00088	-0.75033
	5	0.00201	0.00745	0.00141	-0.00096	0.00045	-0.30038
NOR	1	0.00302	0.00842	0.00162	-0.00113	0.00049	-0.35402
	2	0.00384	0.01097	0.00215	-0.00156	0.00059	-0.48923
	3	0.00328	0.00886	0.00173	-0.00124	0.00049	-0.38794
	4	0.00275	0.00895	0.00167	-0.00110	0.00057	-0.34606
OTC	1	0.00258	0.00794	0.00151	-0.00104	0.00047	-0.32757
	2	0.00337	0.01284	0.00253	-0.00184	0.00068	-0.57846
	3	0.00273	0.00823	0.00156	-0.00105	0.00050	-0.33075
	4	0.00606	0.01761	0.00353	-0.00265	0.00088	-0.83150
	5	0.00501	0.01730	0.00355	-0.00277	0.00078	-0.86898
	6	0.00234	0.00932	0.00177	-0.00121	0.00056	-0.38048
SMX	1	0.00194	0.00574	0.00106	-0.00069	0.00037	-0.21512
	2	0.00849	0.02466	0.00514	-0.00412	0.00102	-1.29280
	3	0.00320	0.01251	0.00244	-0.00175	0.00069	-0.54959
TC	1	0.00411	0.01599	0.00322	-0.00244	0.00078	-0.76678
	2	0.00313	0.01199	0.00233	-0.00166	0.00067	-0.52147
	3	0.00644	0.01958	0.00390	-0.00290	0.00100	-0.90870
	4	0.00344	0.01283	0.00252	-0.00182	0.00069	-0.57153
	5	0.00295	0.00851	0.00168	-0.00124	0.00044	-0.38812
	6	0.00228	0.00920	0.00175	-0.00120	0.00055	-0.37526

Tabla 1 Parámetros topológicos de los puntos críticos (BCPs) intermoleculares de las adsorciones de fullereno-antibiótico calculadas con el nivel de teoría B3LYP/6-31**. Todos los valores, excepto E_c , están en unidades atómicas (a.u.).

Todos los BCPs que se muestran en la Tabla 1, exhiben valores muy bajos de densidad electrónica y valores positivos del laplaciano de la densidad electrónica, que de acuerdo con la teoría AIM son características de las interacciones débiles de capa cerrada.

Por otro lado, se calculó la energía de adsorción (ΔE), la energía punto cero (ZPE) y la energía libre de Gibbs para todos los sistemas. Los valores resultantes de ΣE_c , ΔE , $\Delta E + ZPE$ y ΔG se reportan en la Tabla 2 para cada antibiótico. Los valores negativos de las energías de adsorción indican que la adsorción es espontánea a 0 K. Sin embargo, la energía libre de Gibbs muestra que la adsorción con el fullereno es reversible a 298 K.

Antibiotic	ΣE_c	ΔE	$\Delta E + ZPE$	ΔG (298 K)
CP	-3.0	-2.1	-1.9	7.2
NOR	-1.6	-1.5	-1.3	5.6
OTC	-3.3	-2.4	-2.3	7.9
SMX	-2.1	-2.1	-1.9	6.4
TC	-3.5	-3.0	-2.6	8.8

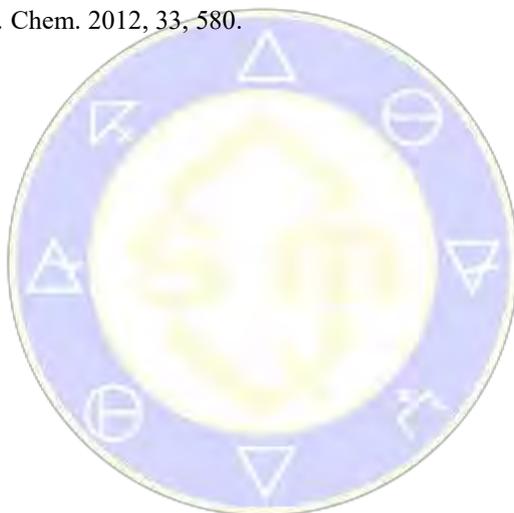
Tabla 2 Energías de adsorción y energías libres de adsorción de cada antibiótico calculado con el nivel de teoría B3LYP/6-31**. Todos los valores se dan en kcal/mol.

Conclusiones

Los cálculos DFT mostraron que las interacciones de tipo $\pi-\pi$ y de Van der Waals entre las moléculas de antibiótico y fullereno son las responsables de la movilidad de los antibióticos en muestras de alimentos donde el fullereno es utilizado como aditivo en cromatografía electrocinética de microemulsión.

Referencias

- [1] Castro-Puyana, M., Crego A.L., Marina, M.L., Electrophoresis. 2010, 31, 229-250.
- [2] Nishi, H., Tsumagari, N., Kakimoto, T., Terabe, S., J. Chromatogr. A, 1989, 477, 259-270.; Chem+. 2013, 87, 662-667.
- [3] Fierens, C., Hillaert, S., Van den Bossche W. J. Pharm. Biomed. Anal. 2000, 22, 763-772.
- [4] Akbay, C., Rizvi, S.A, Shamishi, S.A., Anal. Chem. 2005, 77, 1672-1683.
- [5] Gaus, M., Goez, A., Elstner, M., J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 338-354.
- [6] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, et.al. Gaussian 09, Rev. 2A. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2016.
- [7] Lu, T., Chen, F. J. Comp. Chem. 2012, 33, 580.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Dependencia del funcional SCAN en la energía de corte

Jorge Nochebuena¹ y Alberto Vela¹

¹Departamento de Química. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México

jorge.nochebuena@cinvestav.mx, avela@cinvestav.mx

Resumen

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) en el enfoque de Kohn-Sham es ampliamente utilizada para estudiar la estructura electrónica de moléculas y sólidos. Aunque la DFT en principio es exacta, en la práctica es necesario hacer aproximaciones al funcional de intercambio y correlación, E_{xc} . Estas aproximaciones pueden clasificarse como LDA, GGA, meta-GGA e hyper-GGA. El funcional SCAN es un funcional meta-GGA no empírico que actualmente satisface el mayor número de restricciones. Sin embargo, en una publicación reciente, se muestra que el funcional SCAN predice un comportamiento oscilatorio cuando se utiliza para describir el perfil de disociación de dímeros de benceno. En el presente trabajo se demuestra que este comportamiento está directamente con el número de ondas planas utilizadas para representar los orbitales de Kohn-Sham.

Introducción

La teoría de los funcionales de la densidad en el enfoque de Kohn-Sham¹ (KS-DFT) es ampliamente utilizada para estudiar la estructura electrónica de moléculas y sólidos. La característica principal de la KS-DFT es que utiliza la densidad electrónica como variable fundamental. Aunque la KS-DFT en principio es exacta y contiene toda la correlación electrónica, en la práctica es necesario hacer aproximaciones al funcional de intercambio y correlación, E_{xc} . Estas aproximaciones, de acuerdo con la escalera de Jacob de los funcionales de la densidad propuesta por Perdew,² se pueden clasificar como: LDA, que dependen de la densidad electrónica local; GGA, que dependen de los gradientes de la densidad; meta-GGA, que dependen de la energía cinética y/o del laplaciano de la densidad electrónica y, por último, están las aproximaciones que incluyen orbitales desocupados. Al subir cada peldaño en la escalera de Jacob, se espera una mejor precisión, pero también un costo computacional más elevado. Por esta razón, las aproximaciones LDA y GGA son las más utilizadas para estudiar sistemas moleculares con muchos electrones. No obstante, estas aproximaciones fallan en describir correlaciones electrónicas de largo alcance, también conocidas como fuerzas de dispersión o coloquialmente como fuerzas de van der Waals.³ Se espera que, al utilizar funcionales de orden superior, se recupere parte de la correlación electrónica necesaria para describir este tipo de interacciones. Por ejemplo, el funcional SCAN⁴, desarrollado por el grupo de Perdew, es un funcional meta-GGA no empírico que actualmente satisface el mayor número de restricciones. El cumplimiento de estas restricciones asegura que las propiedades calculadas con este funcional tengan un sustento físico. El funcional SCAN ha demostrado tener un desempeño superior con respecto a otros funcionales no empíricos a un costo computacional relativamente bajo.⁵ No obstante, en una publicación reciente,⁶ se muestra que el funcional SCAN predice un comportamiento oscilatorio en las derivadas de la energía cuando se utiliza para calcular el perfil de disociación de dímeros de benceno. Este resultado podría sugerir que las fuerzas no pueden describirse correctamente. En el presente trabajo se demuestra que este comportamiento oscilante está directamente relacionado con la calidad de la base, o en el lenguaje de estado sólido, con el número de ondas planas utilizadas para representar los orbitales de Kohn-Sham.

Metodología

Con el propósito de evaluar el desempeño del funcional SCAN, se calcularon los perfiles de disociación de tres conformaciones del dímero de benceno: tipo sándwich, forma T y paralela desplazada (ver Figura 1). Los cálculos se realizaron utilizando el método PAW⁷ implementado en el código VASP.⁸ Se evaluaron los funcionales PBE y SCAN. Para incluir las correcciones de dispersión se consideraron los esquemas TS y MBD acoplados con el funcional PBE. Los perfiles de disociación se calcularon variando la energía de corte desde 400 eV hasta 2100 eV.

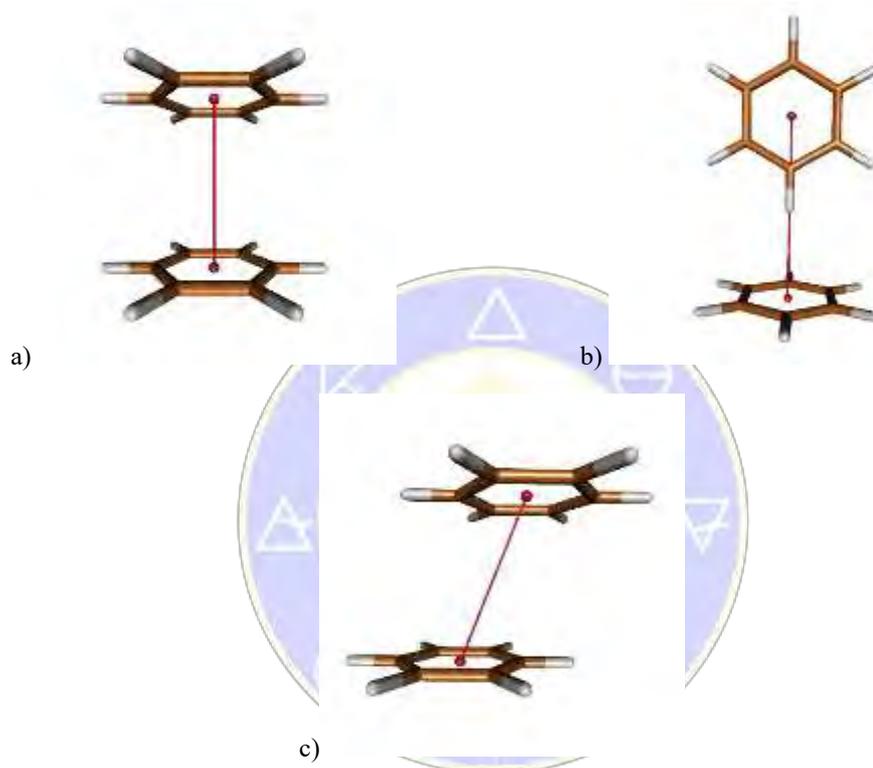


Figura 1. Tres diferentes conformaciones estudiadas del dímero de benceno: a) conformación tipo sándwich, b) forma T y c) conformación paralela desplazada.

Resultados

La figura 2 muestra el perfil de disociación del dímero de benceno en conformación T calculado con dos energías de corte diferentes usando el funcional SCAN y el funcional PBE. La figura 2a corresponde a una energía de corte de 500 eV, mientras que la figura 2b corresponde a una energía de corte de 1200 eV. Se puede observar en la figura 2a que el funcional SCAN con una energía de corte de 500 eV predice un comportamiento oscilatorio en la energía de interacción a lo largo del perfil de disociación. Este comportamiento es exacerbado por sus derivadas. En cambio, el funcional PBE ya sea con o sin correcciones de dispersión muestra un comportamiento suave tanto en la energía de interacción como en las fuerzas. En la figura 2b se puede observar que al incrementar la energía de corte hasta 1200 eV, el comportamiento oscilatorio del funcional SCAN se corrige. Por su parte, el comportamiento del funcional PBE ya sea con o sin correcciones de dispersión prácticamente no cambia con respecto a un valor de energía de corte más baja. Es decir, con el funcional PBE basta una energía de corte de 500 eV para tener la energía total convergida. Los resultados muestran también la importancia de incluir correcciones de dispersión, ya que al incluirlas se pueden obtener valores muy cercanos al de la referencia (CCSD(T)). En cambio, si no se incluyen correcciones de dispersión, la energía de interacción calculada con PBE dista mucho de la referencia. Como se muestra tanto en la figura 2a como en la figura 2b, el esquema PBE-MBD tiene un

mejor desempeño que PBE-TS para estimar la energía de disociación en estos sistemas. Resultados similares se obtienen para la conformación tipo sándwich y la conformación paralela desplazada.

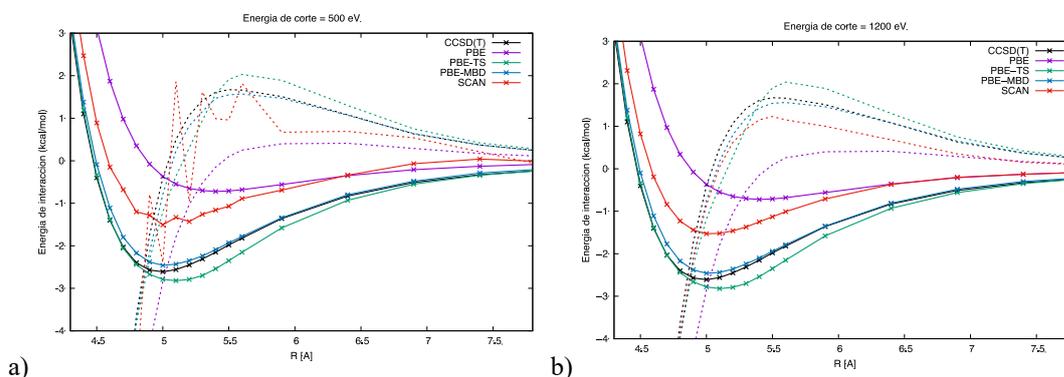


Figura 2. Perfiles de disociación del dímero de benceno en conformación T calculados utilizando una energía de corte de a) 500 y b) 1200 eV. Las líneas continuas representan las energías de interacción mientras que las líneas punteadas representan las fuerzas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el funcional de intercambio y correlación SCAN requiere energías de corte muy altas para describir adecuadamente la energía de interacción entre dos moléculas de benceno. Las oscilaciones publicadas en el trabajo de Gould et al, se deben a hecho de que los autores utilizan una energía de corte de 700 eV como máximo, el cual está por debajo de la energía necesaria para tener un comportamiento suave del perfil de disociación, tanto en las energías como en las fuerzas.

Referencias

- [1] W. Kohn y L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [2] J. P. Perdew y K. Schmidt. *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
- [3] J. Klimeš y A. Michaelides. *J. Chem. Phys.* **137**, 120901 (2012).
- [4] J. Sun, A. Ruzsinsky y J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
- [5] J. Sun et al. arXiv:1511.01089 [cond-mat.mtrl-sci] (2015).
- [6] T. Gould, E. R. Johnson y S. A. Tawfik. *Beilstein J. Org. Chem.* **14**, 1181 (2018).
- [7] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [8] G. Kresse y J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558, (1993); G. Kresse y J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14251, (1994); G. Kresse y J. Furthmüller. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse y J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

Estudio de la diversidad estructural de compuestos activos contra *C. albicans*

Karen Rodríguez Villar¹, Alicia Hernández Campos², Olivia Soria Arteché³, Juan Francisco Palacios Espinosa³, Jaime Pérez Villanueva³

¹Doctorado en Ciencias Biológicas y de la Salud, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X). CDMX 04960, México; ²Facultad de Química, Departamento de Farmacia, UNAM. CDMX 04510, México; ³Departamento de Sistemas Biológicos, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco (UAM-X), CDMX 04960, México.

E-mail: qkarenrodv@hotmail.com; jpvillanueva@correo.xoc.uam.mx

Resumen

El análisis quimioinformático de compuestos en fase experimental permite conocer información estructural y propiedades moleculares relevantes para el diseño y desarrollo de compuestos activos. En este trabajo se realizó un estudio sobre compuestos activos contra *Candida albicans*, que incluye la clasificación en quimiotipos, el análisis de similitud estructural y su proyección en el espacio químico. Los resultados revelaron la distribución de las moléculas en sistemas cíclicos y la diversidad de la base de datos. Además, el análisis empleando dos *huellas dactilares* muestra la similitud por pares de todas las moléculas en la base de datos. Finalmente, una comparación entre la base de datos en estudio contra fármacos comerciales muestra algunos compuestos con propiedades similares que resultan de interés para realizar ensayos biológicos.

Introducción

En las últimas décadas se ha registrado un incremento en la incidencia de infecciones fúngicas, así como el aumento de población inmunocomprometida, lo cual, sumado a las pocas opciones terapéuticas seguras, representan un grave riesgo a la salud pública.^{1,2} Tal es el caso de la candidiasis, infección causada por la levadura del género *Candida*, principalmente *C. albicans* y *C. glabrata*. Ambas especies son reconocidas como las principales responsables de infecciones nosocomiales como la candidiasis sistémica (candidemia) y la segunda causa de infecciones vaginales (candidiasis vaginovulvar).²⁻⁵ Actualmente se reconocen cinco grupos principales de fármacos para el tratamiento de la candidiasis: polienos, azoles, alilaminas, piridiminas fluoradas y equinocandinas.^{2,5} No obstante, en la literatura se describe una gran variedad de compuestos con actividad contra *C. albicans*, que no se encuentran clasificados dentro de los grupos antes mencionados. Por lo anterior, es importante analizar la diversidad y complejidad estructural de los compuestos reportados con actividad contra *C. albicans*. El presente trabajo tiene como objetivo describir la diversidad estructural de compuestos activos contra *C. albicans* reportados en la base de datos ChEMBL. Para ello se empleó el análisis de quimiotipos usando el concepto desarrollado por Benis-Murcko,⁶ la determinación de la similitud estructural empleando huellas dactilares y la proyección del “espacio químico” construido a partir de algunas propiedades moleculares.

Métodos

Base de datos

Se construyó una base de datos de compuestos con reportes de actividad contra *C. albicans*, expresada en Concentración Inhibitoria Mínima (MIC), a partir de la información contenida en ChEMBL (versión 24). Fueron seleccionados aquellos compuestos con MIC inferior a 100 μ M, se eliminaron los registros duplicados y compuestos inorgánicos. Las moléculas reportadas como sales se les eliminaron los contraiones. Las bases de datos de antimicóticos comerciales y fármacos comerciales con diversos usos fueron obtenidas se obtuvieron de DrugBank y tratadas bajo el mismo protocolo.

Análisis de diversidad molecular

Las principales secuencias estructurales (quimiotipos) se calcularon utilizando el software *OSIRIS Datawarrior* v4.7.2,⁷ basados en la definición de sistemas cíclicos y esqueletos cíclicos descrita por Murcko-Benis. La determinación de la distribución de los quimiotipos se realizó a partir del cálculo de la Entropía de Shannon Normalizada (SSE) y las curvas de Recuperación de Sistemas Cíclicos (CSR), empleando el servidor en línea *Platform for Unified Molecular Analysis* v1.0 (PUMA).⁸ El cálculo de similitud estructural fue realizado usando las huellas dactilares MACCs (166 bits) y ECFP4, utilizando el coeficiente de Tanimoto. Adicionalmente se calcularon seis propiedades moleculares: Peso molecular (PM), área polar superficial (TPSA), número de enlaces rotables (nRotB), grupos donadores de protón (nHBDdon), grupos receptores de protón (nHBacc) y coeficiente de partición octanol/agua (AlogP).

Resultados y Discusión

Se construyó una base de datos de compuestos activos contra *C. albicans* con 6317 moléculas. El análisis de quimiotipos a dos niveles de resolución permitió encontrar 2142 sistemas cíclicos, de los cuales 1251 son únicos, es decir, que agrupan una sola molécula de la base de datos. Además, se encontraron 1499 esqueletos cíclicos diferentes, de los cuales 750 son esqueletos presentes en una sola molécula, Tabla 1.

La diversidad estructural se midió utilizando la relación existente entre el número de quimiotipos encontrados y el número de moléculas en la base de datos (N/M), donde un valor cercano a 1 se traduce en mayor diversidad dentro del conjunto; en tal caso, la relación N/M fue de 0.339, lo cual indica que la base de datos exhibe diversidad estructural moderada. Al construir una curva de recuperación de sistemas cíclicos, la cual, relaciona la fracción de quimiotipos contra la fracción de moléculas, se obtuvo un valor de área bajo la curva (AUC) de 0.768; cuando dicho valor tiende a 1, los compuestos en la base de datos están agrupados en pocos quimiotipos, es decir, éstos son poco diversos; por el contrario, cuando el valor de AUC tiende a 0.5 se infiere que los compuestos están distribuidos uniformemente en varios quimiotipos distintos, lo cual se asocia a una base de datos diversa. Adicionalmente, se calculó la fracción 50 (F_{50}), éste es un parámetro que también indica la distribución de los compuestos en los distintos sistemas cíclicos y oscila en un intervalo entre 0–0.5. La base de datos analizada tuvo un valor de $F_{50}=0.119$, donde valores cercanos a 0.5 indican mayor diversidad, Tabla 1. De este modo se determina que en nuestra base de datos es de diversidad media, ya que existen algunos quimiotipos que agrupan una gran cantidad de compuestos.

Tabla 1. *Parámetros para la medición de la diversidad estructural*

Quimiotipo	M	N	N _{únicos}	N/M	AUC	F ₅₀
Sistema cíclico	6317	2142	1251	0.339	0.768	0.119
Esqueletos cíclicos	6317	1499	750	0.237	0.807	0.090

Algunos ejemplos de los sistemas cíclicos más frecuentes se muestran en la en la Figura 1A, cabe mencionar que el primer registro corresponde a las moléculas acíclicas. También se muestra en la Figura 1A la distribución de las moléculas respecto a los 30 sistemas cíclicos más frecuentes. Los resultados resaltan que la mayor cantidad de moléculas se concentra en pocos sistemas cíclicos, confirmando que el conjunto de moléculas activas posee moderada diversidad estructural. No obstante, las funciones de distribución acumulada (CDF), calculadas empleando similitud por pares con MACCS y ECFP4, exhibieron bajos valores de similitud, Figura 1B. Esto indica que entre las moléculas activas existe diversidad estructural y puede ser atribuida a los sustituyentes presentes en cada molécula y a los distintos sistemas cíclicos.

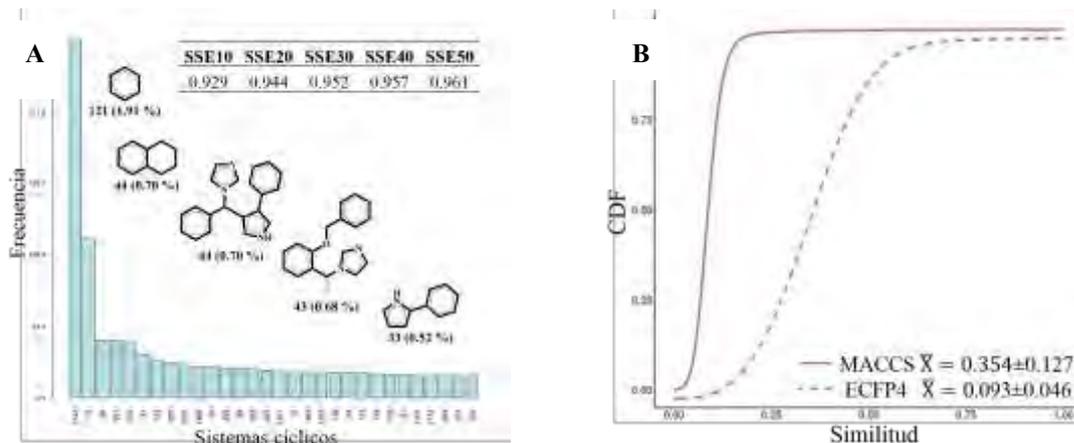


Figura 1. A) Distribución de compuestos en los 30 sistemas cíclicos más poblados, SSE30; B) Funciones de distribución acumulada.

Por otro lado, el cálculo y análisis estadístico de seis propiedades moleculares permitió obtener un panorama general de las propiedades presentes en los compuestos activos ver Tabla 2 y Figura 2A. Las propiedades calculadas se emplearon para realizar un análisis de componentes principales (PCA) con la finalidad de visualizar la distribución en el espacio químico de las moléculas activas contra *C. albicans* (verde) con respecto a antimicóticos comerciales (azules) y fármacos comerciales con diversos usos (amarillo), Figura 2B.

Como se puede ver, los compuestos activos contra *C. albicans* se distribuyen en el espacio de forma similar a los antimicóticos comerciales, lo cual es razonable ya que encontramos varios derivados y compuestos análogos en nuestra base de datos. Por otra parte, se puede observar que los fármacos aprobados (amarillo) y los compuestos activos contra *C. albicans* (verde) convergen en una zona. Es importante resaltar que, con base en el principio de similitud que establece que compuestos similares tienen propiedades similares, por ejemplo, actividad biológica, es posible identificar aquellos fármacos comerciales que se encuentren cercanos a los compuestos activos o antimicóticos comerciales (pares amarillo-verde o amarillo-azul), ya que esto representa una gran oportunidad para encontrar un nuevo uso como agentes anti-*Candida* para fármacos comerciales. Tal es el caso de las moléculas A y B (Figura 2B), que se encuentran cercanas en el espacio ($D=0.041$) y comparten similitudes estructurales, siendo probable que la molécula B presente actividad contra *C. albicans*.

Tabla 2. Análisis estadístico de las propiedades de compuestos activos contra *C. albicans*

Propiedades	Min	1er Cuartil	Mediana	Media	3erCuartil	Max	D.E.
PM	73.053	334.110	415.039	479.734	519.091	3420.933	262.987
TPSA	0	57.250	86.330	112.062	118.720	1485.880	110.644
nRotB	0	4	6	8.459	9	138	9.631
nHBDon	0	0	1	2.217	2	51	4.105
nHBAcc	0	3	4	5.877	6	85	6.682
AlogP	-37.236	-0.832	0.722	-0.156	1.887	9.279	3.830

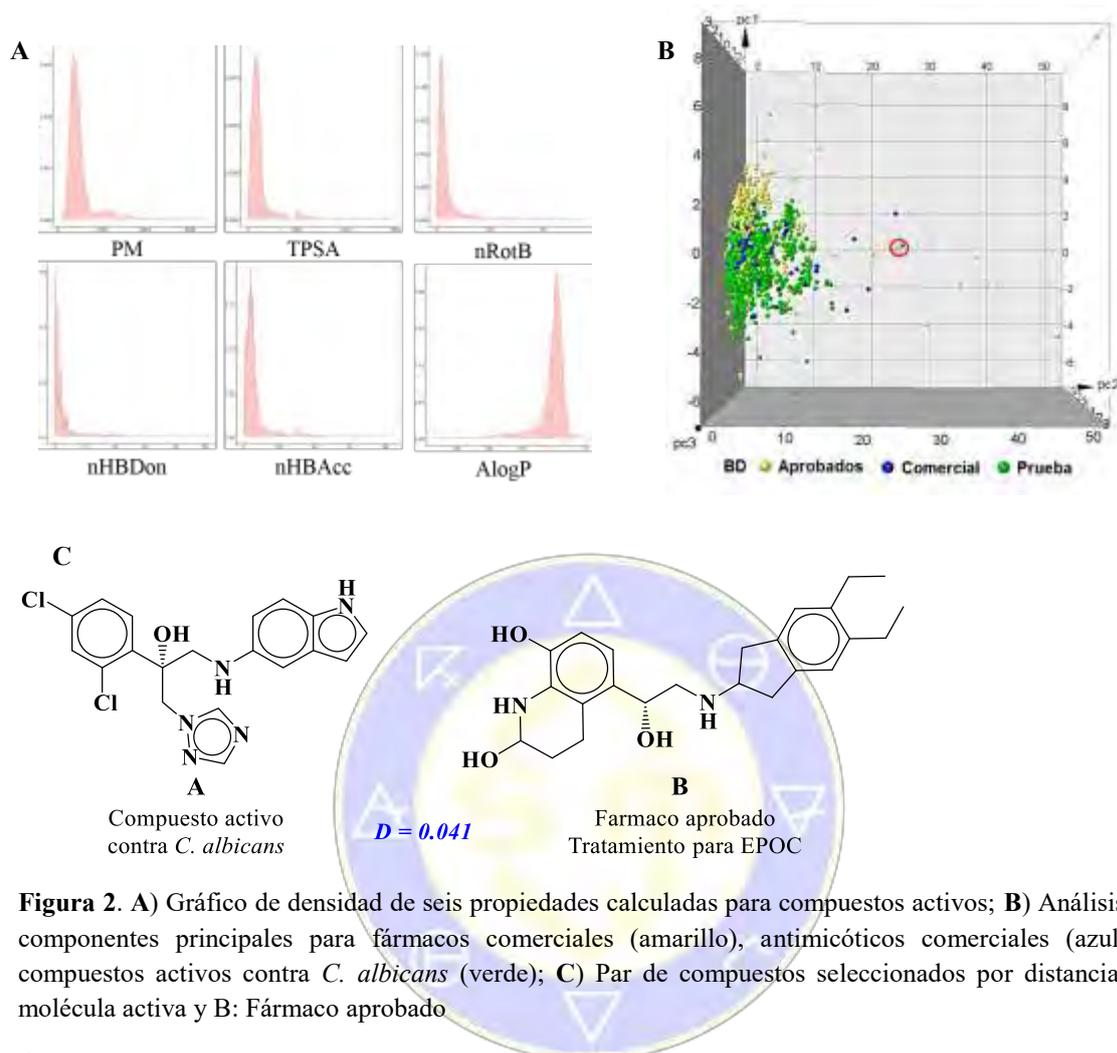


Figura 2. A) Gráfico de densidad de seis propiedades calculadas para compuestos activos; B) Análisis de componentes principales para fármacos comerciales (amarillo), antimicóticos comerciales (azul) y compuestos activos contra *C. albicans* (verde); C) Par de compuestos seleccionados por distancia A: molécula activa y B: Fármaco aprobado

Conclusiones

El análisis de la diversidad estructural de compuestos activos contra *C. albicans* permitió conocer los núcleos más utilizados en la búsqueda de nuevos fármacos, así como algunas estructuras poco exploradas en este campo. Así mismo, el análisis de las propiedades permitió visualizar nuestra base de datos comparada con antimicóticos comerciales y otros fármacos comerciales, que nos permitió identificar entre los últimos, compuestos similares potencialmente activos, como la molécula B, y dar continuidad a nuestros estudios con vías al reposicionamiento de fármacos.

Referencias

1. Dixon, D.M.; McNeil, M.M.; Cohen, M.L.; Gellin, B.G.; La Montagne, J.R. *Public Health Rep.* **1996**, *111*, 226.
2. Calderone, R.A.; Clancy, C.J. *Candida and Candidiasis*, 2a Ed. American Society of Microbiology, EUA, **2012**.
3. Sudbery, P.E. *Nat. Rev. Microbiol.* **2011**, *9*(10), 737-748.
4. Pfaller, M.A.; Diekema, D.J. *Clin. Microbiol. Rev.* **2007**, *20*(1), 133-163.
5. CDC. Types of Fungal Diseases. Disponible en: <https://www.cdc.gov/fungal/diseases/index.html#one>
6. Bemis, G.W.; Murcko, M.A. *J Med Chem.* **1996**, *39*(1), 2887-2893.
7. Sander, T.; Freyss, J.; von Korff, M.; Rufener, C. *J Chem Inf Model.* **2015**, *55*(2), 460-473.
8. González-Medina M.; Medina-Franco J.L. *J. Chem. Inf. Model.* **2017**, *57*, 1735-1740

Estudio teórico dft de grafeno y derivados dopados y funcionalizados

Brenda Manzanilla Viveros¹, **Dr. Juvencio Robles Garcia¹**

¹Departamento de Farmacia, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, CP 36050. Guanajuato, Gto, México roblesj@ugto.mx

Presentamos un estudio teórico-computacional sobre modelos finitos para grafeno prístino, así como para dos tipos de derivados: (a) Los funcionalizados de grafeno, como son el óxido de grafeno, grafano y fluorografano y (b) modelos dopados de grafeno en los que un átomo de carbono se reemplaza por un átomo de un elemento diferente (N, B y P). Las estructuras se optimizaron, después de calibrar nuestra metodología, al nivel del funcional M06-L/6-31G(d) de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), que mostramos da la mejor relación costo/beneficio. Posteriormente, se analizó la reactividad de estas especies calculando los descriptores de la DFT Conceptual, que nos permiten discutir sus potenciales aplicaciones en biología y nanomedicina.

Introducción

La nanomedicina ha abierto oportunidades para afrontar diversas necesidades en el diseño de fármacos nanoestructurados con novedosas y a veces sorprendentes propiedades y aplicaciones. El grafeno es una placa bidimensional con carbonos de hibridación sp^2 que se unen formando hexágonos^{xv}. Recientemente, ha recibido mucha atención por sus propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas^{xvi}. Éste, es la base estructural de varios alótropos de carbono tales como son el grafito, fullerenos y nanotubos de carbón.

Así mismo, los derivados de este material también muestran interesantes propiedades; que les confieren mayor reactividad, solubilidad y en algunos casos biocompatibilidad^{xvii}. Los principales derivados son grafeno hidrogenado (grafano), grafeno hidrogenado solo por un lado (grafona), grafeno fluorado (fluorografano), grafeno oxidado (óxido de grafeno), grafino (los carbonos hexagonales enlazados por una cadena acetilénica) y grafodiino (dos cadenas acetilénicas que unen a los carbonos hexagonales)^{xviii}. Sin embargo, se enfrenta el reto de su estabilidad e insolubilidad en solventes orgánicos y en agua (medio fisiológico). Para resolver lo anterior se ha empleado con éxito el óxido de grafeno^[xix], experimentalmente en forma de hojuelas (*flakes*). Dicho compuesto, ha sido reportado su uso para propiedades térmicas, antimicrobiales, antioxidantes y biomédicas^[xx,xxi,xxii].

Exposición

El uso de estos materiales nanoestructurados dentro de la biomedicina es debido a que son capaces de interactuar con biomoléculas. Lo anterior, es resultado de la estructura plana que admite la interacción de moléculas orgánicas, tanto por interacciones covalentes como no-covalentes, permitiéndole ser combinada con especies biológicas (ADN, proteínas, etc.). Anteriormente, nanoacarreadores para la liberación de agentes terapéuticos, como nanotubos de carbono, dendrímeros, liposomas, micelas poliméricas, nanopartículas de óxido de metal y metales, han sido empleados para tales fines. Ellos abarcan una gran variedad de tamaños formas y composición química^[xxiii]. En el presente trabajo se evaluó la reactividad y estabilidad de diversos modelos finitos de grafeno, con el fin de que puedan ser utilizados como transportadores y liberadores de fármacos y evaluar su capacidad para activarlos. Para ello, se eligieron representaciones sencillas de sistemas dopados de grafeno, óxido de grafeno, grafano, grafino, grafidiino y fluorografano. Particularmente, sistemas dopados con un átomo de B, N o P; así como sistemas funcionalizados con un grupo de los tantos que integran al óxido de grafeno esto es un hidroxilo, un carboxilo o un grupo epoxi y; sistemas funcionalizados con diferente número de átomos de hidrógeno o flúor.

Metodología

Se estudiaron dos tamaños del modelo finito de grafeno, $C_{54}H_{18}$ y $C_{96}H_{24}$ simetría radial con lados en zigzag, los cuales serán nombrados brevemente, por simplicidad, como G54 y G96, respectivamente De

ambos, se compararon sus datos geométricos (distancias y ángulos) contra los reportados del grafito. Como resultado, se obtuvo que el modelo $C_{96}H_{24}$ puede considerarse como una mejor representación como modelo finito del grafeno (Fig. 1) [xxiv][xxv].

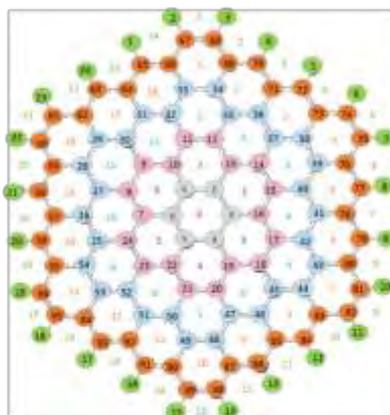
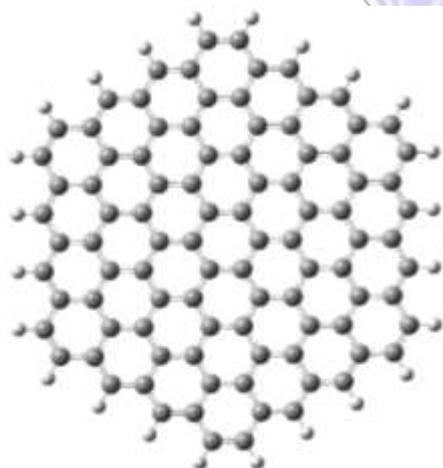


Figura 1. Modelo finito para grafeno $C_{96}H_{24}$, y etiquetas dadas para cada átomo.

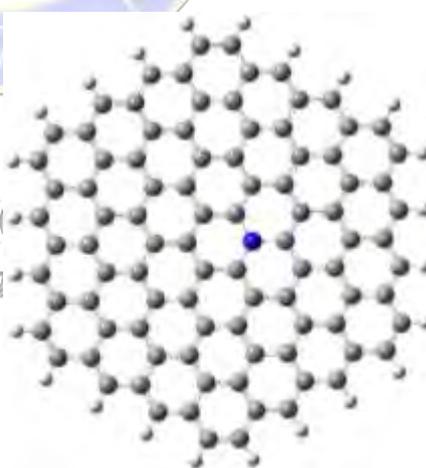
A su vez, se realizó la calibración del nivel de teoría empleando diversos funcionales y conjuntos base. De lo anterior, se resolvió que trabajar con el nivel M06L/6-31G(d), daba el mejor *performance*/costo computacional. En referencia a los derivados de grafeno, se analizaron 3 sistemas dopados, B (GB); N (GN) y P (GP) (Fig. 2) y, 5 sistemas funcionalizados, -OH (G-OH); -COOH (G-COOH); -O (G-O) (todos ellos como representaciones finitas del óxido de grafeno); H (G-H) y F (G-F) (el primero llamado grafano y el segundo fluorografeno) (Fig. 3). Los dos últimos fueron funcionalizados *step-by-step* hasta la funcionalización total.

a)

b)



AD
MÉXICO
Química



c)

d)

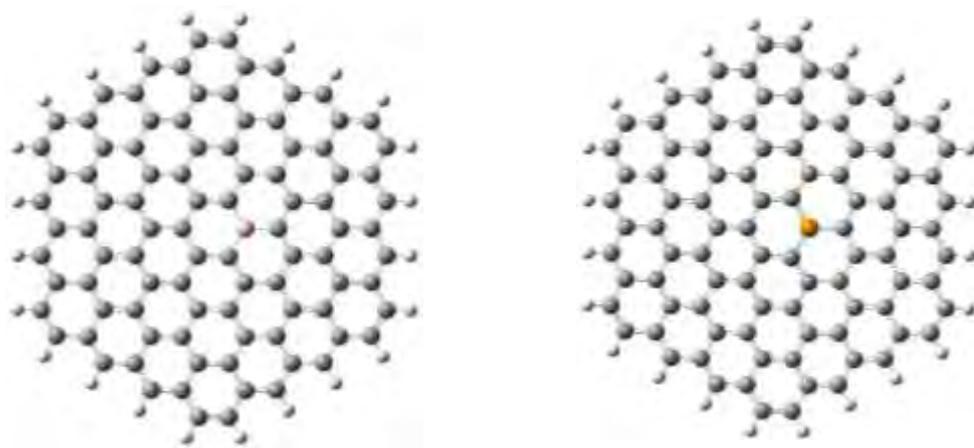


Figura 2. Modelos finitos de grafeno $C_{96}H_{24}$ y algunos sistemas dopados: a) modelo finito de grafeno pristino (G, simetría $D6h$), b) modelo finito de grafeno dopado con nitrógeno (GN, simetría $C2v$), c) modelo finito de grafeno dopado con boro (GB, simetría $C2$) y d) modelo finito de grafeno dopado con fosforo (GP, simetría Cs).

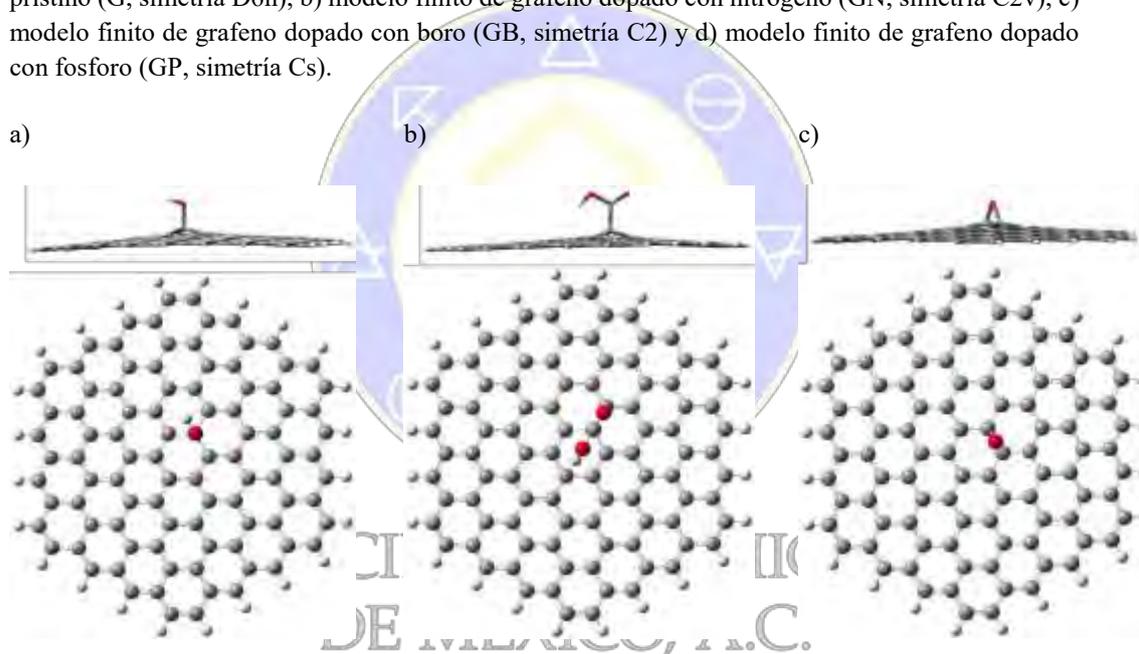
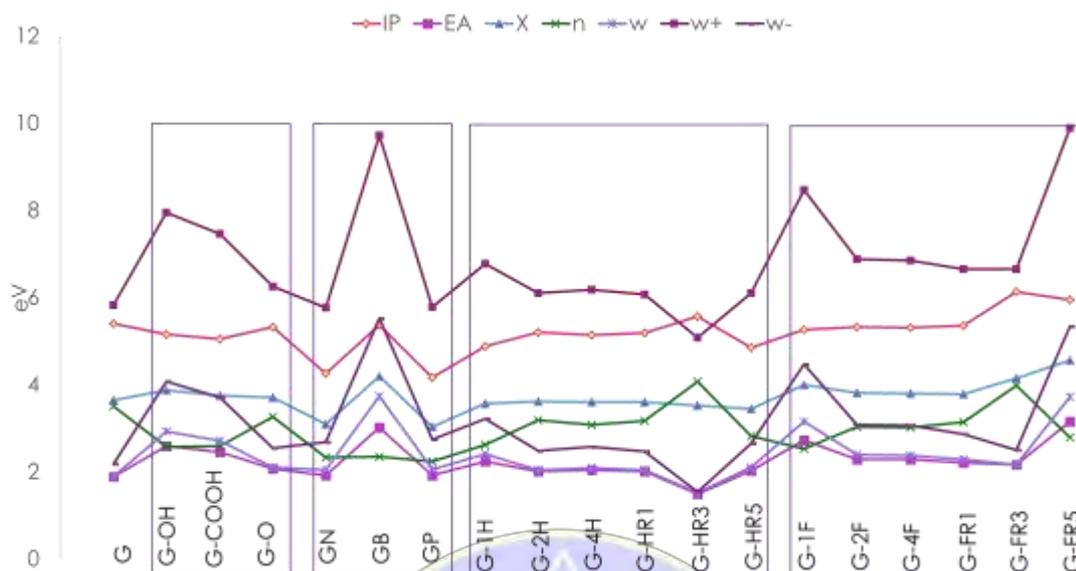


Figura 3. Modelos finitos del óxido de grafeno, a) G-OH, b) G-COOH y c) G-O. En la parte superior se aprecia la otra perspectiva de los modelos, en dónde se aprecia una protuberancia (o piramidalización) en la zona dónde se realizó la funcionalización y se rompe la planaridad del sistema.

Discusión y resultados

Se realizó el estudio de la reactividad del modelo de grafeno y derivados, para ello se recurrió a los descriptores de reactividad globales y locales de la Teoría de Funcionales de la Densidad Conceptual [xxvi]. Previa calibración donde se compararon diferentes funcionales de la densidad (TFD) y conjuntos de base gaussianas, se eligió nivel de teoría M06-L/6-31G(d) [xxvii], de la familia de funcionales de la densidad meta GGA del grupo Minnesota del Prof. Truhlar, y el modelo continuo polarizable (PCM) para modelar el solvente experimental, con el paquete computacional Gaussian 09 (G09) [xxviii]. Con este nivel de teoría, se consiguió el mejor *performance*/costo computacional. Para todos los sistemas se calcularon y analizaron los descriptores globales como potencial de ionización vertical, afinidad electrónica vertical, electronegatividad, potencial químico, dureza química, blandura química, electrofilicidad, potencia donadora y potencia aceptora (Gráfica 1).



Grafica 1. Descriptores globales de los modelos finitos de grafeno, $C_{96}H_{24}$, en eV.

Dentro de los descriptores locales se calcularon el potencial electrostático, orbitales HOMO y LUMO, funciones de Fukui y blandura local.

Con los anteriores se consiguió un análisis detallado de lo que ocurre en cada uno de los sistemas, en dónde se tiene que al agregar grupos más electronegativos como un hidroxilo o un flúor se mejora la reactividad de los carbonos cercanos del grafeno prístino, y de igual forma se incrementa la reactividad en la periferia de cada modelo.

Conclusiones

- El modelo con el mejor *performance*/costo computacional es el $C_{96}H_{24}$ con el nivel de teoría M06L/6-31G(d).
- Algunos modelos finitos de grafeno y derivados poseen mayor reactividad que el grafeno prístino. Siendo, los mejores donadores de electrones y aceptores, los sistemas basados en grafeno con 54 átomos de F, seguidos de GB, G-1F, G-OH, G-COOH, G-2F, G-4F, G-1H, G-6F y G-24F.
- Con distintos tipos de modificaciones químicas realizadas se ha logrado modificar la reactividad del grafeno prístino, observado que al añadir grupos más electronegativos se favorecerá que los átomos de carbono cercanos sean propensos a recibir otros grupos electronegativos. Este fenómeno se presentó en mayor medida al agregar grupos hidroxilo y átomos de flúor. Se presenta el efecto contrario al añadir sistemas menos electronegativos como el hidrógeno, en el grafeno, favoreciendo que los carbonos cercanos presenten mayor densidad electrónica. Además, se observa que, con cada una de las modificaciones, la zona con mayor reactividad fue el borde del *nanoflake*, sitio en el que se podrían realizar diversas modificaciones químicas.

Agradecimientos

BMV agradece la beca de doctorado otorgada por el CONACYT. JRG agradece el apoyo de la Universidad de Guanajuato a través del apoyo del proyecto de DAIP Convocatoria CIIC-2018 No. 268.

Bibliografía

- XV. Bharech, S.; Kumar, K. *JMSME*, **2015**, 2, 70-73.
- XVI. Novoselov, K.S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science*, **2004**, 306, 666-669.
- XVII. Liu, J.; Cui, L.; Losic, D. *Act. Bio.*, **2013**, 9, 9243-9257.
- XVIII. Inagaki, M.; Kangb, F. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 13193.
- XIX. Clauss, A.; Plass, R.; Boehm, H.P.; Hofmann, U. *Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 205.
- XX. Hua, P.Y.; Manikandan, M.; Abdelhamid, H.N.; Wu, H.F. *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2, 7334.
- XXI. Zappacosta, R.; Di Giulio, M.; Ettore, V.; Bosco, D.; Hadad, C.; Siani, G.; Di Bartolomeo, S.; Cataldi, A.; Cellini, L.; Fontana, A. *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3, 6520.
- XXII. Zhang, H.; Gruner, G.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 2542.
- XXIII. Liu, J.; Cui, L.; Losic, D. *Acta Biomater.*, **2013**, 9, 9243.
- XXIV. Wang, W. L.; Meng, S.; Kaxiras, E. *Nano Lett*, **2008**, 8, 241.
- XXV. Barnard, A.; Snook, I. K. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 094707
- XXVI. Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793.
- XXVII. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account.*, **2008**, 120, 215.
- XXVIII. Gaussian 09, Revision C, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.;



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Estudio teórico de Aflatoxinas y sus derivados hidroxilados.

Rosa Luz Camacho Mendoza¹, Miguel Ángel Díaz Murguía¹, Julián Cruz Borbolla¹, Carlos Jiménez Pérez².

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

²Departamento de Biotecnología, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, C.P. 09340, Ciudad de México

rosa_camacho@uaeh.edu.mx

Resumen

Las Aflatoxinas son moléculas orgánicas ampliamente estudiadas debido a que presentan actividad biológica capaz de provocar daños en el organismo, tales como intoxicación y cáncer. La actividad de las Aflatoxinas está directamente relacionada con su estructura molecular, en la cual hay dos principales sitios activos responsables de la citotoxicidad y carcinogenicidad. El sitio de análisis es el anillo de lactona, que al metabolizarse puede ser fácilmente hidroxilado. El presente análisis se centra en el estudio estructural y electrónico de ocho aflatoxinas aplicando la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Introducción

Las aflatoxinas (AF) son micotoxinas producidas por los hongos pertenecientes al género *Aspergillus*, las más citadas son las del tipo B1 (AFB1), B2 (AFB2), G1 (AFG1) y G2 (AFG2) por su alta incidencia en una gran variedad de alimentos entre los que se encuentran cereales (maíz, sorgo, arroz, trigo etc.), especias (chiles, pimienta negra, cilantro, cúrcuma, jengibre, etc.), semillas oleaginosas (maní, soya, semillas de girasol y algodón, etc.), nueces de árbol (almendra, pistacho, nuez, coco, etc.), leche (humana y animal) y sus derivados (quesos, yogures, mantequilla, etc.) y alimentos para ganado (piensos). La AFB1 es la que se encuentra con mayor incidencia en los alimentos, además que la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) la clasificó como un carcinogénico de clase 1, ya que es un factor reconocido en la elevada incidencia de cáncer de hígado en distintas regiones del mundo. (Bren, Fuchs, & Oostenbrink, 2014; Iqbal, Asi, & Ariño, 2013)

En cuanto a su metabolismo, para ser precisos, la AFB1 no es carcinogénica *per se*, pero después de su ingesta, es metabolizada en el hígado por la enzima citocromo P450 3A4 (CYP3A4) ya sea al metabolito tóxico AFB1 exo-8,9-epóxido o al no tóxico 3 α -hidroxi AFB1 (Figura 1). Se han reportado diversos metabolitos de la AFB1 los cuales son AFM1, AFP1, AFQ1 y el Aflatoxicol_b, sin embargo, no se ha descrito si estos metabolitos son desechados por el organismo o tienen la capacidad de volver a ser metabolizados por la CYP3A4 y llegar a transformarse en su estado epóxido (Bren et al., 2014). Por lo que en el presente trabajo se realizó el estudio de la reactividad química de la AFB1 y sus metabolitos.

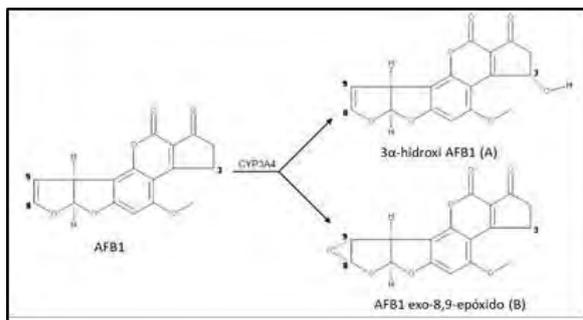


Figura 6. Metabolización de la AFB1 por la enzima CYP3A4 en sus metabolitos genotóxico (B) o al no tóxico (A) (Bren et al., 2014)

Metodología

Se llevó a cabo el estudio teórico mediante DFT de ocho Aflatoxinas, realizando una optimización total de sus geometrías, con el nivel de teoría PBE/PBE/6-311++G**, utilizando el programa Gaussian 09. El análisis incluye distancias de enlace, ángulos de enlace y diedros, así como el estudio de las propiedades electrónicas, tales como; energías de orbitales frontera, potencial de ionización, afinidad electrónica, dureza, potencial químico y electrofilicidad, además del análisis de la reactividad puntual mediante el mapeo de las isosuperficies como ESP (superficie de potencial electrostático molecular) y ΔF (Descriptor dual).

Resultados y discusión

Las estructuras de mínima energía, para las ocho aflatoxinas obtenidas con PBE/6-311G** se muestran en la Figura 1. Estos compuestos se clasificaron en 2 grupos, el primero incluye; **AFB1**, **AFB2**, **AFG1**, **AFG2**, los cuales son designadas como aflatoxinas patrón y se encuentran de manera natural en los alimentos. El segundo grupo lo conforman **afp1**, **afq1**, **afm1** y **aflatoxicolb**, que son los derivados hidroxilados de las aflatoxinas patrón.

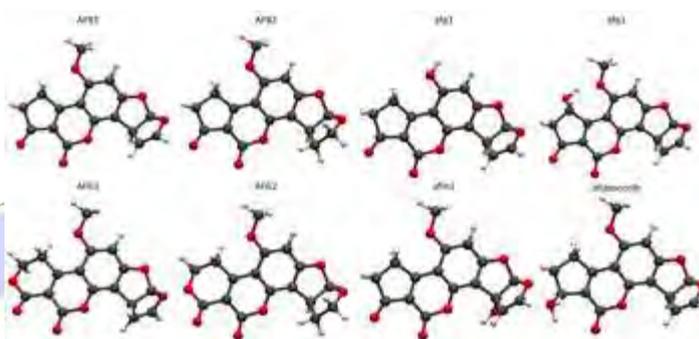


Figura 1: Estructura molecular de 4 Aflatoxinas Patrón y 4 Aflatoxinas hidroxiladas

Del análisis de las propiedades electrónicas de los ocho metabolitos (Gráfico 1), se observa que el **aflatoxicolb** muestra una tendencia diferente en cuanto a la reactividad, por ejemplo en la dureza (η), este metabolito posee el valor más alto, siendo de 3.43 eV, alejado 0.13 eV de la media de los otros 7 metabolitos, lo cual es indicativo de que este metabolito es resistente a verse afectado por cambios en su estructura electrónica, por lo cual se hace el análisis de la reactividad puntual mediante el mapeo de las isosuperficies.

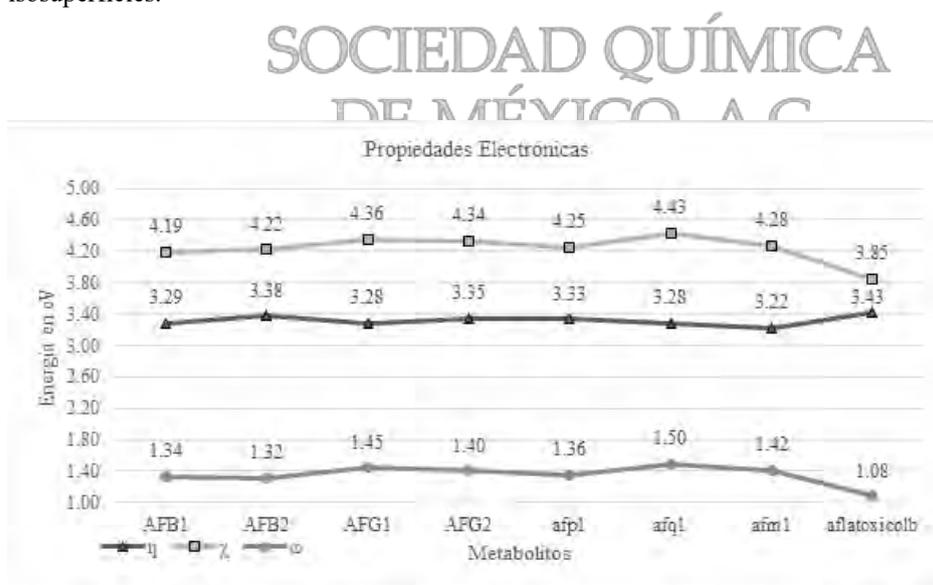


Gráfico 1: Dureza, Electronegatividad y Electrofilicidad de los 8 metabolitos.

Posteriormente al estudiar las superficies de potencial electrostático molecular en la **AFB1** (Figura 2) se observa que el mínimo global (ESPmin) se encuentra entre los O5 y O6 con un valor de -2.4116 eV, mientras que el máximo global (ESPmax) se encuentra entre el hidrógeno de la cumarina y el metóxido con un valor de 1.2962 eV, los valores para todos los ESP oscilan entre esas magnitudes, sin embargo en el caso de **aflatoxicolb** el cambio es mayor, teniendo un ESPmin = -1.6735 eV encontrándose alejado de O5 y un ESPmax = 1.1270 eV.

Para todos los metabolitos hidroxilados el ESPmax se sitúa en las zonas cercanas al hidroxilo salvo el caso de **aflatoxicolb**.

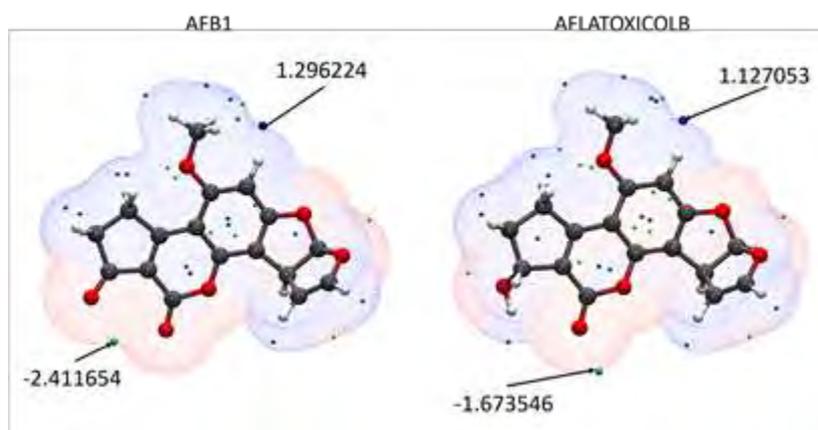


Figura 2: Mapeo de ESP de AFB1 y aflatoxicolb.

Finalmente se presentan el mapeo del descriptor dual (ΔF) de **AFB1** y **aflatoxicolb** (Figura 3), en azul se encuentran los máximos y en verde los mínimos, los puntos señalados corresponden a los máximos y mínimos globales en eV, este análisis indica en conjunto con el análisis de la ESP, que el anillo furofurano es una zona preferentemente electrofílica, es decir, la reactividad de este sitio no se modifica para 7 de los 8 metabolitos, siendo diferente para **aflatoxicolb** ya que la posición del sitio nucleofílico y electrofílico sobre los O5 y O6 se invierte.

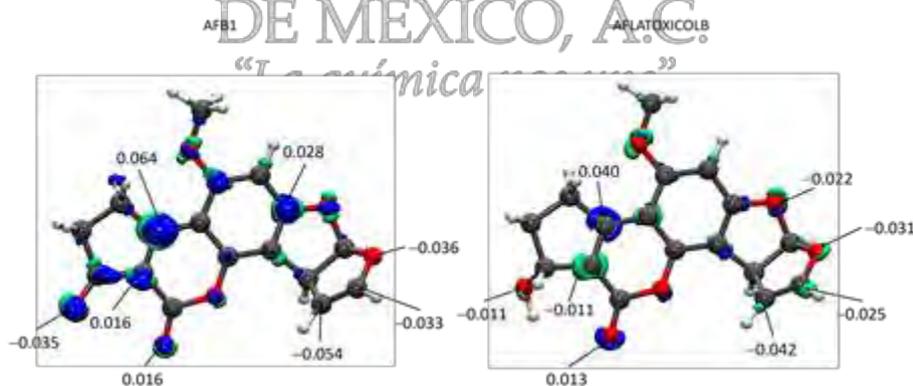


Figura 3: Mapeo de Descriptor Dual de AFB1 y Aflatoxicolb

Conclusiones

Los ocho metabolitos poseen características electrónicas similares al provenir de la misma familia de compuestos, **aflatoxicolb** es quien presenta los cambios más severos.

En los índices de Descriptor Dual (ΔF) se puede observar que hay modificaciones en las preferencias nucleofílicas y electrofílicas viéndose modificados los sitios cercanos a donde ocurre la hidroxilación, sin embargo, esto no afecta al carácter electrofílico del enlace doble del anillo furofurano, el cual no cambia en ninguno de los metabolitos y este puede ser un sitio reactivo de interés al conservar sus propiedades.

Referencias

Bren, U., Fuchs, J. E., & Oostenbrink, C. (2014). Cooperative Binding of Aflatoxin B₁ by Cytochrome P450 3A4: A Computational Study. *Chemical Research in Toxicology*, 27(12), 2136–2147. <https://doi.org/10.1021/tx5004062>

Escalante, S., Méndez-Rojas, M. Á., & Reveles, J. U. (2005). Matriz zeta. Qué es, para qué sirve y cómo construirla. *Educación Química*, 5.

Iqbal, S. Z., Asi, M. R., & Ariño, A. (2013). Aflatoxins. En *Brenner's Encyclopedia of Genetics* (pp. 43–47). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374984-0.00022-X>



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

Entrecruzamiento de Espín con DFT

Luis Antonio Soriano Agueda¹, Alberto Vela Amieva¹

1.- Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México.

lsorianoagueda@gmail.com , avela@cinvestav.mx

El fenómeno de cruzamiento de espín (spin-crossover) en compuestos metálicos es de gran importancia en el desarrollo de materiales magnéticos cuyas propiedades se utilizan en dispositivos de visualización, memoria y eléctricos. Desde el punto de vista de la química teórica existen varios reportes en donde se estudia este fenómeno a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Sin embargo, no existe un método claro y preciso que lo describa adecuadamente. Por lo tanto, en este trabajo se analizan una variedad de metodologías de la DFT con el propósito de encontrar la más adecuada para abordar este problema.

Introducción

El cruzamiento de espín es un fenómeno en el que un sistema molecular pasa de una configuración electrónica de bajo espín a otra de alto espín como respuesta a la aplicación de estímulos externos como la temperatura [1]. Debido a las posibles aplicaciones de este fenómeno en sensores y memorias digitales, estos materiales son de gran interés en diversas aplicaciones tecnológicas. Típicamente, el cruzamiento de espín se observa en compuestos octaédricos de Fe (II), Fe (III), Co (II) y otros compuestos metálicos [2-4].

Existen diversos reportes en donde se calcula esta propiedad por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), usando una diversidad de funcionales, como B3LYP, PBE, OPBE, MO6, M06-2X, TPSS, TPSSh [5,6]. Algunos de estos funcionales describen correctamente la parte geométrica y otros sobreestiman los estados de alto o bajo espín. En este trabajo se analizan una variedad de metodologías de la DFT con el propósito de encontrar la más adecuada para abordar este problema.

Exposición

Uno de los reportes en donde se estudia el entrecruzamiento de espín en complejos de Fe (III) sustituidos con ligandos bztpen (Pentadato de nitrógeno) [7], hace uso de los funcionales de intercambio y correlación TPSS, TPSSh, B3LYP y ω B97X-D. En este trabajo obtienen los mejores parámetros geométricos con el funcional ω B97X-D, mientras que TPSS es el que mejor describe las diferencias de energía entre alto y bajo espín, obtenidas con la ecuación (1) donde E^{HS} es la energía correspondiente a la configuración de alto spin (HS) y E^{LS} la de bajo espín (LS).

$$\Delta E_{HL} = E^{HS} - E^{LS} \quad \dots \dots (1)$$

La situación ideal es encontrar un funcional que describa correctamente ambas propiedades, geometrías y diferencias de energía y, por lo tanto, es importante encontrar una metodología para el estudio de estos sistemas.

Método y metodología

Se inició por reproducir las diferencias de energía entre alto y bajo espín (ecuación 1) de los manganocenos mostrados en la Figura 1. Estos compuestos han sido estudiados con anterioridad [8], y nuestro objetivo es ampliar el estudio de éstos.

Además de los sistemas mostrados, se reemplazó el ligando metil, por ligandos iso-propil y ter-butil. El primer paso consiste en obtener las diferencias de energía entre ambos estados (alto y bajo espín) con el funcional OPBE combinado con el conjunto de base TZVP. Lo anterior se hizo con los paquetes computacionales, Gaussian09 y deMon2k. Posteriormente se usaron los funcionales PBE, PBE0 y CAPDD1 con el mismo conjunto de base.

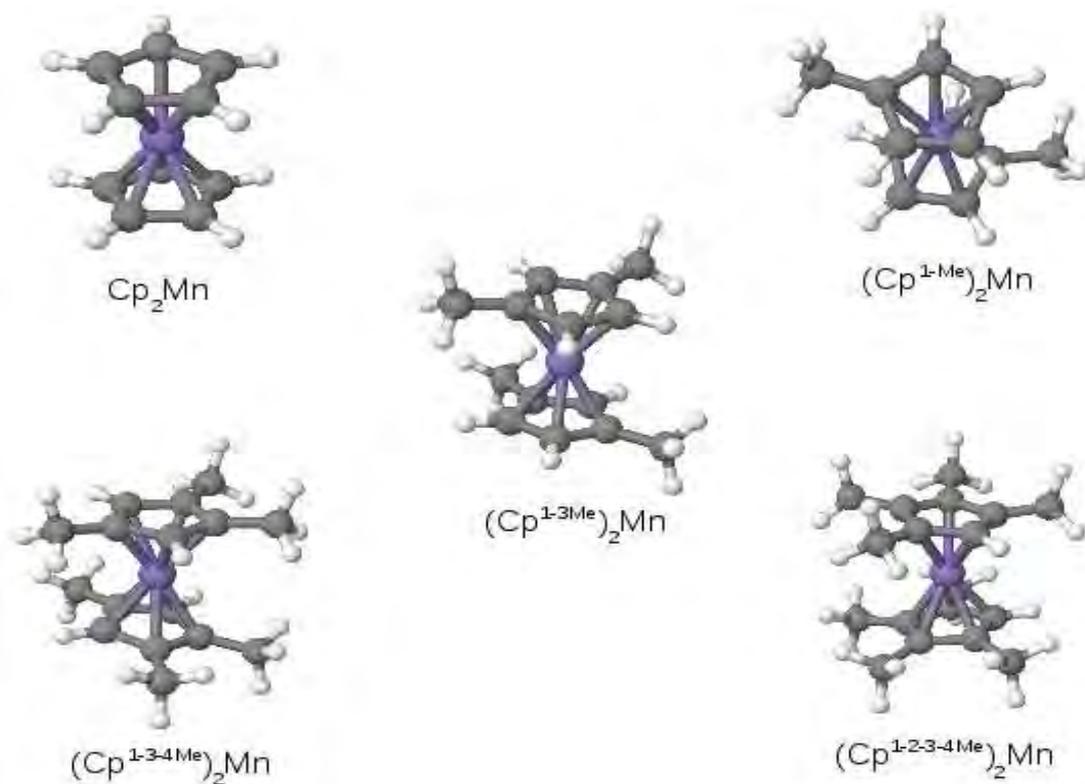


Figura 1. Estructura molecular de compuestos de manganceno analizados en este estudio.

Discusión de resultados

De acuerdo a las diferencias de energía mostradas en la Tabla 1, se observa que en general el funcional OPBE describe de forma adecuada los estados de alto y bajo espín, excepto para los sistemas $(Cp^{1,2,3,4-iPr})_2Mn$ y $(Cp^{1,3,4-tBu})_2Mn$. Un punto importante es notar que deMon2k tiende a sobreestimar los valores obtenidos en Gaussian09 en un intervalo de (0.8-1.28) kcal/mol. Lo anterior seguramente es provocado por el ajuste variacional de la densidad auxiliar que usa deMon para evitar la evaluación de las integrales de 4 centros.

Complejo	Gaussian09	deMon
$(Cp)_2Mn$	7.38	8.30
$(Cp^{1-Me})_2Mn$	9.00	10.12
$(Cp^{1,3-Me})_2Mn$	10.53	11.33
$(Cp^{1,3,4-Me})_2Mn$	11.56	12.61
$(Cp^{1,2,3,4-Me})_2Mn$	12.24	13.41
$(Cp^{1-iPr})_2Mn$	8.68	9.75
$(Cp^{1,3-iPr})_2Mn$	6.88	8.04
$(Cp^{1,3,4-iPr})_2Mn$	0.72	2.00
$(Cp^{1,2,3,4-iPr})_2Mn$	-12.82	
$(Cp^{1-tBu})_2Mn$	7.99	9.06
$(Cp^{1,3-tBu})_2Mn$	5.19	6.36
$(Cp^{1,3,4-tBu})_2Mn$	-3.79	-2.50

Tabla 1. ΔE_{HL} en kcal/mol. OPBE/TZVP.

En la Tabla 2 se observa que el funcional PBE y CAPDD1 describen el ordenamiento correcto de las configuraciones, es decir la de alto espín posee una energía mayor que la de bajo espín. Lo anterior no

sucede con PBE0 ya que el signo negativo indica que la configuración de alto espín es más estable que la de bajo espín. Este hecho puede ser causado por el intercambio exacto que se considera en PBE0.

Complejo	PBE	PBE0 ¹	CAPDD1
(Cp) ₂ Mn	19.94	-9.92	13.96
(Cp ^{1-Me}) ₂ Mn	21.44	-7.79	15.78
(Cp ^{1,3-Me}) ₂ Mn	23.49	-6.12	17.35
(Cp ^{1,3,4-Me}) ₂ Mn	25.05		18.69
(Cp ^{1,2,3,4-Me}) ₂ Mn	27.11		19.91
(Cp ^{1-iPr}) ₂ Mn	21.70	-7.99	15.32
(Cp ^{1,3-iPr}) ₂ Mn	21.54		14.91
(Cp ^{1,3,4-iPr}) ₂ Mn	18.38		10.73
(Cp ^{1-tBu}) ₂ Mn	21.36		14.71
(Cp ^{1,3-tBu}) ₂ Mn	20.88		13.78

Tabla 2. ΔE_{HL} obtenidas en deMon con TZVP. kcal/mol.

Es importante mencionar, que aunque no es parte del documento, se incluirá en la presentación el cálculo de $T_{1/2}$, cantidad que es importante en el entrecruzamiento de espín.

Conclusiones

- El ajuste que utiliza deMon ocasiona que las diferencias de energía que se obtienen sobreestimen a las de Gaussian09.
- En general, con los funcionales de intercambio y correlación OPBE, PBE Y CAPDD1 se obtiene el ordenamiento correcto de los estados de alto y bajo espín, sin embargo con PBE0 se obtiene lo contrario.
- Al considerar el intercambio exacto, los estados de bajo y alto espín se invierten.

Bibliografía

- [1] Cambi, L.; Szegö, L.; Über Ver. Dtsch. Chem. Ges. **1931**, 64, 2591-2598.
- [2] Gütlich P.; Goodwin, H. A. Topics in Current Chemistry, Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III; Springer-Verlag: bERLIN, **2004**.
- [3] Lopéz, L.; Cirera, J.; Ruiz, E. Chem. Eur. J. **2016**, 22, 12741-12751.
- [4] Cirera, J.; Ruiz, E. Inorg. Chem. **2018**, 57, 702-709.
- [5] Kaneko, M.; Tokinobu, S.; Nakashima. S. Chem. Lett. **2013**, 42, 1432-1434.
- [6] Selmi, W.; Abdelhak. J.; Zid, M. F. Polyhedron, **2017**, 123, 441-452.
- [7] Sirirak, J.; Sertphon, D.; Harding, D. J. Int. J. Quantum Chem. **2017**, 117, 1-8.
- [8] Cirera, L.; Ruiz, E. Inorg. Chem. **2018**, 57, 702-709.

¹ Se trabaja sobre los resultados con PBE0

Estudio teórico y experimental de la interacción de antibióticos con fullereno empleando métodos DFT

Julián Cruz-Borbolla¹, Nancy K. Nieto¹, José A. Rodríguez¹, Israel S. Ibarra¹, José M. Vásquez-Pérez²

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

²CONACyT Reaserch Fellow, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Unidad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo. C.P. 42184; México

jcruz@uaeh.edu.mx; josear@uaeh.edu.mx

Resumen

Se realizó un estudio teórico de los antibióticos ciprofloxacino, norfloxacino, sulfametoxazol, tetraciclina y oxitetraciclina con la molécula de fullereno para evaluar las posibles interacciones fullereno-antibiótico responsables de la detección y cuantificación simultánea de los antibióticos en muestras de alimentos empleando un método de cromatografía electrocinética de microemulsión. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular para cada sistema de antibiótico-fullereno a temperaturas constantes de 600, 900 y 1200 K con el software DFTB+. Las configuraciones más favorables de cada interacción se optimizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-31G** con y sin efecto de dispersión de Grimme. Los cálculos DFT mostraron que las interacciones de tipo π - π y de Van der Waals entre las moléculas de antibiótico y fullereno son las responsables de la movilidad de los antibióticos en muestras de alimentos donde el fullereno es utilizado como una fase pseudoestacionaria.

Introducción

El empleo de antibióticos en medicina veterinaria puede conducir a la presencia de residuos de estos compuestos en productos derivados de animales, lo que puede producir resistencia a antibióticos, o posibles reacciones alérgicas en humanos [1]. Se ha reportado, que la gran mayoría de los alimentos se encuentren contaminados con antibióticos. Por esta razón la Unión Europea y la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación establecieron límites máximos en los que estos residuos se pueden encontrar en el tejido animal. Como consecuencia se hizo necesario el desarrollo de metodologías que permitan la determinación de antibióticos en los alimentos [2].

La electroforesis capilar ha sido una técnica aplicada en el análisis de antibióticos presentes en alimentos; el problema radica en la diferencia y/o similitud estructural de los analitos, que los hace difíciles de separar [3]. El empleo de diferentes tensoactivos, polímeros impresos en forma molecular, oro, nanopartículas y nanoestructuras de carbono han comenzado a ser una alternativa para mejorar la resolución [4]. En la actualidad existe un creciente interés en el empleo de nanoestructuras de carbono como aditivo, como es el caso del fullereno [5-7]. A fin de evaluar las posibles interacciones fullereno-antibiótico responsables de la detección y cuantificación simultánea de los analitos en muestras de alimentos, se realizó un estudio teórico entre las moléculas de ciprofloxacino (CP), norfloxacino (NOR), oxitetraciclina (SMX) y tetraciclina (TC) con el fullereno empleando la teoría de funcionales de la densidad.

Metodología

Se realizó una búsqueda estocástica de los conformeros de mínima energía entre las moléculas de los antibióticos y el fullereno utilizando simulaciones de dinámica molecular a temperaturas constantes de 600, 900 y 1200 K con el software DFTB+ [8]. El tiempo total de simulación fue de 40 ps con un paso de 2 fs, manteniendo la temperatura constante con el termostato de Nosé-Hoover, utilizando el conjunto de parámetros de Slater-Köster 3ob para moléculas orgánicas [9].

Los complejos estables antibiótico-fullereno se optimizaron con el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP con y sin efecto de dispersión de Grimme [10] y la base orbital 6-31G**, utilizando el

software Gaussian 09 [11]. Posterior a su optimización, se hizo el cálculo de frecuencias de todos los sistemas para confirmar los mínimos, correspondiente a cero frecuencias imaginarias. Se realizó un análisis termodinámico de las energías de enlace, y todos los datos fueron corregidos con la energía de punto cero (ZPE). Para explorar la naturaleza de las interacciones se realizó el análisis de la densidad electrónica con el programa MultiWFN [12], graficando los puntos críticos de enlace y las trayectorias de enlace con Wolfram Mathematica.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las configuraciones de adsorción más estables de cada antibiótico adsorbidas en la superficie del fullereno. Así mismo, se muestran los puntos críticos y trayectorias de enlace de las interacciones moleculares calculadas a partir de la densidad electrónica correspondiente. La presencia de trayectorias de enlace entre los átomos de hidrógeno y fullereno, son indicativos de interacciones de Van der Waals, como se ve en los cinco antibióticos.

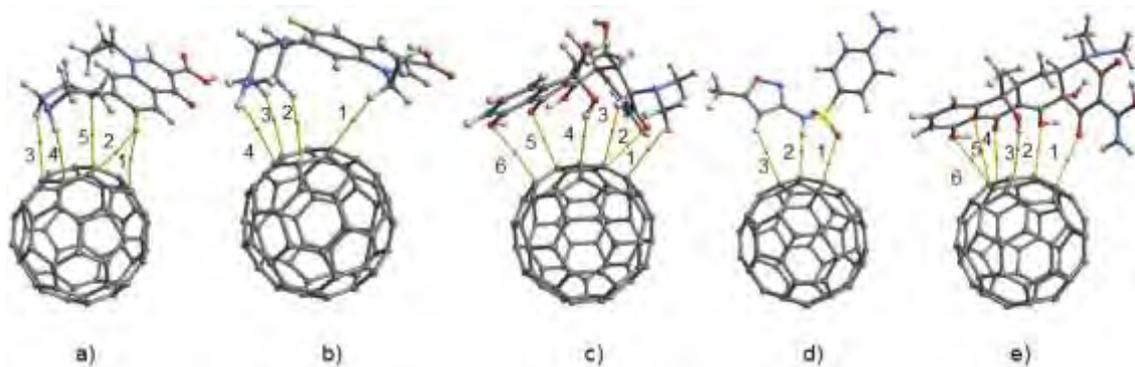


Figura 7 Geometrías más estables de las adsorciones de fullereno-antibióticos y los puntos críticos de enlace y trayectorias de enlace de las interacciones intermoleculares de: a) CP, b) NOR, c) OTC, d) SMX, e) Tc.

En la Tabla 1 se presentan los parámetros topológicos de la densidad electrónica calculados en cada punto crítico de enlace. Estos parámetros incluyen la densidad electrónica (ρ), el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$), la densidad de energía cinética (G), la densidad de energía potencial (V), la densidad de energía total (H) y la energía de contacto (E_c). Todos los puntos críticos de enlace exhiben valores muy bajos de densidad electrónica y valores positivos del laplaciano de la densidad electrónica, que de acuerdo con la teoría AIM son características de las interacciones débiles de capa cerrada.

Tabla 1 Parámetros topológicos de los puntos críticos (BCPs) intermoleculares de las adsorciones de fullereno-antibiótico calculadas con el nivel de teoría B3LYP/6-31**. Todos los valores, excepto E_c , están en unidades atómicas (a.u.).

Antibiotic	BCP	ρ (a.u.)	$\nabla\rho$ (a.u.)	G (a.u.)	V (a.u.)	H (a.u.)	E_c (kcal/mol)
CP	1	0.00431	0.02020	0.00389	-0.00272	0.00116	-0.85465
	2	0.00437	0.02046	0.00393	-0.00275	0.00118	-0.86211
	3	0.00217	0.00639	0.00121	-0.00082	0.00039	-0.25748
	4	0.00565	0.01664	0.00328	-0.00239	0.00088	-0.75033
	5	0.00201	0.00745	0.00141	-0.00096	0.00045	-0.30038
NOR	1	0.00302	0.00842	0.00162	-0.00113	0.00049	-0.35402
	2	0.00384	0.01097	0.00215	-0.00156	0.00059	-0.48923
	3	0.00328	0.00886	0.00173	-0.00124	0.00049	-0.38794
	4	0.00275	0.00895	0.00167	-0.00110	0.00057	-0.34606
OTC	1	0.00258	0.00794	0.00151	-0.00104	0.00047	-0.32757
	2	0.00337	0.01284	0.00253	-0.00184	0.00068	-0.57846
	3	0.00273	0.00823	0.00156	-0.00105	0.00050	-0.33075
	4	0.00606	0.01761	0.00353	-0.00265	0.00088	-0.83150
	5	0.00501	0.01730	0.00355	-0.00277	0.00078	-0.86898
	6	0.00234	0.00932	0.00177	-0.00121	0.00056	-0.38048
SMX	1	0.00194	0.00574	0.00106	-0.00069	0.00037	-0.21512
	2	0.00849	0.02466	0.00514	-0.00412	0.00102	-1.29280
	3	0.00320	0.01251	0.00244	-0.00175	0.00069	-0.54959
TC	1	0.00411	0.01599	0.00322	-0.00244	0.00078	-0.76678
	2	0.00313	0.01199	0.00233	-0.00166	0.00067	-0.52147
	3	0.00644	0.01958	0.00390	-0.00290	0.00100	-0.90870
	4	0.00344	0.01283	0.00252	-0.00182	0.00069	-0.57153
	5	0.00295	0.00851	0.00168	-0.00124	0.00044	-0.38812
	6	0.00228	0.00920	0.00175	-0.00120	0.00055	-0.37526

Por otro lado, se calculó la energía (ΔE), la entalpía (ΔH) y la energía libre de Gibbs (ΔG) para todos los sistemas utilizando el funcional B3LYP con dispersión de Grimme, los valores fueron corregidos con la energía de punto cero (ZPE). En la Tabla 2 se muestran los valores negativos de la Energía, Entalpía y Energía libre de Gibbs de la interacción que indican que la adsorción es espontánea a 0 K.

Tabla 2 Energía, entalpía y energía libre de adsorción de cada antibiótico calculado con el nivel de teoría B3LYP/6-31** aplicando el efecto de dispersión de Grimme. Todos los valores se dan en kcal/mol.

Antibiótico					
	CP	NOR	OTX	SMX	TC
ΔE	-17.6	-15.3	-20.7	-10.4	-18.0
ΔH	-18.2	-15.9	-21.3	-11.0	-18.6
ΔG	-6.6	-4.3	-8.9	-0.3	-7.2

Conclusiones

Los cálculos DFT mostraron que las interacciones de tipo π - π y de Van der Waals entre las moléculas de antibiótico y fullereno son las responsables de la movilidad de los antibióticos en muestras de alimentos donde el fullereno es utilizado como aditivo en cromatografía electrocinética de microemulsión.

Referencias

- [1] Castro-Puyana, M., Crego A.L., Marina, M.L., Electrophoresis. 2010, 31, 229-250.
- [2] Nishi, H., Tsumagari, N., Kakimoto, T., Terabe, S., J. Chromatogr. A, 1989, 477, 259-270.; Chem+. 2013, 87, 662-667.
- [3] Fierens, C., Hillaert, S., Van den Bossche W. J. Pharm. Biomed. Anal. 2000, 22, 763-772.
- [4] Akbay, C., Rizvi, S.A, Shamishi, S.A., Anal. Chem. 2005, 77, 1672-1683.

- [5] Gallo, M., Favila, A., Glossman-Mitnik, D. *Chemical Physics Letters*. 2007, 447, 105-109.
- [6] Saikia, N. C.Deka, R. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2018, 964, 492-503.
- [7] Kamel, M., Raissi, H., Morsali, A., Shaha, M. *Applied Surface Science*. 2018, 434, 492-503.
- [8] Elstner, M., Seifert, G. 2014 Density functional tight binding. *Phil. Trans. R. Soc. A* 372:20120483.
- [9] Gaus, M., Goez, A., Elstner, M., J. *Chem. Theory Comput*. 2013, 9, 338-354.
- [10] Grimme, S. *J. Comput. Chem*. 2006, 27, 1787-1799.
- [11] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, et.al. *Gaussian 09, Rev. 2A*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2016.
- [12] Lu, T., Chen, F. *J. Comp. Chem*. 2012, 33, 580.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

DESCUENTO

ESPIN SE VOLVIO LOCO



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO A.C.
"El químico más loco"

Descuento

-30%

En la cuota de
la membresía *

* ¡Renueva ahora! se socio por los próximos 2 años, con los costos 2018.

Aplican restricciones, pregunta en el Stand de la SQM.



www.sqm.org.mx



BENEFICIOS SOCIOS ESTUDIANTILES

-  Descuentos de hasta el 40% en la inscripción a los Congresos.
-  Cursos en los Congresos de la SQM sin costo.
-  Webinars exclusivos para Socios Estudiantiles.
-  Oportunidad de obtener becas para los Congresos.
-  Constancias digitales de asistencia a las Jornadas Académicas y Webinars sin costo.
-  Boletín de la Sociedad Química de México impreso.
-  Reconocimiento a la fidelidad.



www.sqm.org.mx



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Sociedad Química de México, A.C
Ciudad de México
www.sqm.org.mx
soquimex@sqm.org.mx
congresos@sqm.org.mx
5662 6823 , 5662 6837
"La química nos une"